

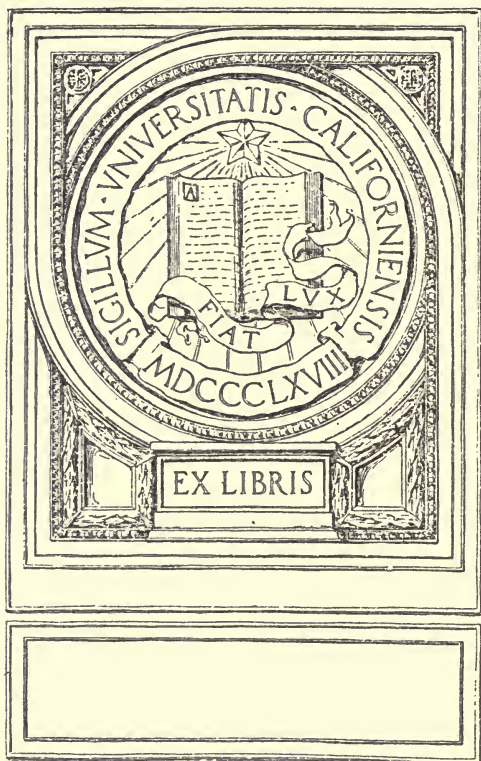
QD
571
R4

UC-NRLF



\$B 34 938

YC 21486





Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens

Von David Reichinstein
II



I 92

ZÜRICH und LEIPZIG
Verlag Gebr. Leemann & Co.
1916

10. April
1995

QD571
R4

Alle Rechte vorbehalten

Vorwort.

Die vorliegende Schrift stellt einen Auszug aus dem theoretischen Teil eines von mir geplanten Buches über galvanische Polarisation dar, dessen Bearbeitung ich aus verschiedenen Gründen vorläufig unterbrechen mußte.

Die galvanische Polarisation behandelt Erscheinungen auf dem Gebiete der heterogenen Systeme und ist folglich mit der chemischen Kinetik der letzteren eng verknüpft.

Das Massenwirkungsgesetz hatte bei der chemischen Kinetik der heterogenen Systeme wenig Glück gehabt. Einerseits suchte man die Kinetik der heterogenen Systeme und speziell die Erscheinungen der galvanischen Polarisation als Diffusionsvorgänge darzustellen. Trotz der bahnbrechenden Arbeiten von M. Le Blanc und F. Haber, welche mehr und mehr Gesichtspunkte rein chemisch-kinetischer Natur in die galvanische Polarisation hereinbrachten, hat man es nur langsam verstanden, von der rein physikalischen Beschreibung der galvanischen Polarisation Abstand zu nehmen; und die Entdeckung der chemischen Polarisation der umkehrbaren Elektroden seitens meines genialen Lehrers, M. Le Blanc — als sein damaliger Assistent habe ich bei den diesbezüglichen Untersuchungen mitgewirkt — wird von F. Krüger in seinem zusammenfassenden Vortrage in der Sitzung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1910 nur nebenbei erwähnt.

Andererseits schien das Massenwirkungsgesetz auf die chemische Kinetik der heterogenen Systeme nicht anwendbar zu sein: man konnte z. B. nicht verstehen, warum das Leuchten des Phosphors in einer Sauerstoffatmosphäre oberhalb eines gewissen Partialdruckes des Sauerstoffs abnimmt mit wachsendem Drucke desselben. Man hat damals als etwas selbstverständliches angenommen, daß die Konzentration der mitreagierenden Phosphormoleküle konstant ist, solange die Phosphor-Oberfläche konstant bleibt.

Mit derartigen Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz, hauptsächlich mit den entsprechenden Fällen auf dem Gebiete der galvanischen Polarisation, befaßte ich mich einige Jahre und er-

IV

blickte schließlich darin eine neue Gesetzmäßigkeit, die wahrscheinlich mit der Oberflächenspannung in naher Beziehung steht.

Wahrscheinlich handelt es sich beim Verdrängungsprinzip nicht um die Konstanz der aktiven Gesamtmasse des Adsorptionsvolumens, sondern um die Konstanz des durch die Oberflächenspannung bedingten Raumes des Adsorptionsvolumens, welcher für die Moleküle reserviert ist; und weil die meisten Moleküle von nahezu gleichen räumlichen Dimensionen sind, so kann in erster Annäherung von der Konstanz der aktiven Gesamtmasse d. h. von der Konstanz der Anzahl der Moleküle gesprochen werden.

Was die Gleichungen der Verdrängungstheorie (Kapitel 5) betrifft, so habe ich hier von ihrer exakten Ausarbeitung abgesehen, zumal das vorliegende experimentelle Material sehr gering ist; es liegen Versuche so gut wie ausschließlich qualitativer Natur vor. Bei diesen Verhältnissen kann man noch nicht sagen, die Ausarbeitung welchen Spezialfalles der Verdrängungstheorie besonders gewünscht ist.

Von Interesse ist der Umstand, daß die sogenannte Zersetzungsspannung oder, richtiger gesagt, die gebrochene Form der Stromdichte-Spannungs-Kurve der Polarisierung darin ihre einfache Erklärung findet, daß alle diesbezüglichen Gleichungen der Verdrängungstheorie einen doppelten Logarithmus enthalten.

Zum Schlusse sei mir erlaubt, einige meiner Arbeiten zu zitieren, von deren Inhalt ich im Text Gebrauch machte, sie aber nur kurz erwähnte:

Zeitschrift für Elektrochemie, 16 (1910), 916.

„ „ „ 17 (1911), 85.

„ „ „ 17 (1911), 699.

„ „ „ 19 (1913), 520.

„ „ „ 19 (1913), 530.

„ „ „ 19 (1913), 672.

„ „ „ 19 (1913), 914.

„ „ „ 20 (1914), 407.

„ „ „ 21 (1915), 360.

und Transact. Faraday Society, Vol. IX, Part. 3 (1913).

Zürich, Oktober 1916.

David Reichinstein.

INHALT.

	Seite
Kapitel 1. Einleitung	1
Kapitel 2. Das Verhalten von Depolarisatoren	3
Kapitel 3. Der Transport des elektrischen Stromes durch die Grenze der festflüssigen Phase	26
Kapitel 4. Das Verdrängungsprinzip	40
Kapitel 5. Die Gleichungen der Verdrängungstheorie . . .	69
Kapitel 6. Das Zustandekommen von elektrolytischen Potent- ialdifferenzen an der Grenze zweier Phasen . .	87

„So notwendig einheitlich das Denken, so notwendig einheitlich ist der Gegenstand des Denkens. Wenn es außer der zu unserer Erfahrung gelangenden Wirklichkeit noch eine chaotische und regellose geben würde, — Gegenstand des Denkens, mithin der Erfahrung, könnte sie niemals werden.“

Alois Riehl, Philosophie der Gegenwart, 3. Aufl., Leipzig 1908, S. 135.

Kapitel 1. Einleitung.

Die vorliegende Schrift bezweckt, alle physikalisch-chemischen Vorgänge, welche sich an der Grenze der fest-flüssigen resp. fest-gasförmigen Phase abspielen, einheitlich zu beschreiben und hauptsächlich die hier herrschenden Abweichungen von den Gesetzmäßigkeiten der homogenen Phasen mit den letzteren zu versöhnen.

Es wird mehr und mehr erkannt, daß derartige Vorgänge sich nicht in der mathematischen Fläche zwischen den beiden Phasen, sondern innerhalb der festen Phase und zwar in einer relativ kleinen Entfernung von der Phasengrenze abspielen.

Dieser Reaktionsraum wird hier als Adsorptionsvolumen oder Elektrodenvolumen bezeichnet und als homogen betrachtet. Versuche zur Feststellung der Dicke des Adsorptionsvolumens führten mich auf eine Größenordnung von 10^{-5} mm.

Die Lösung des eingangs gestellten Problems wird somit in der Auffindung der Gesetzmäßigkeiten erblickt, welche innerhalb des Adsorptionsvolumens herrschen.

Die ersten Diskrepanzen bei den Erscheinungen an der fest-flüssigen Grenze wurden bereits im Jahre 1790 von Keir gelegentlich seiner Entdeckung des passiven Verhaltens des Eisens festgestellt.

Annähernd gleichen Datums ist die Feststellung der eigenartigen Abhängigkeit des Leuchtens des Phosphors vom Partialdruck des Sauerstoffs in seiner Atmosphäre.

Seitdem vergrößerte sich von Tag zu Tag die Anzahl der neuentdeckten Tatsachen, welche scheinbar im Widerspruch mit den sonstigen Gesetzmäßigkeiten der chemischen Kinetik stehen.

Es handelt sich aber hier nicht nur um Diskrepanzen auf dem Gebiete der chemischen Kinetik, sondern auch auf demjenigen der chemischen Statik.

So wurden in letzter Zeit Diskrepanzen zwischen Kristallisation und Löslichkeit festgestellt (Marc).

Ferner gehört das ganze Gebiet der galvanischen Polarisation eo ipso den heterogenen Systemen an, wodurch die Fälle der Diskrepanzen mit den Gesetzmäßigkeiten der homogenen Systeme hier besonders zahlreich werden. Es würde hier der Hinweis auf die komplizierten Passivitätserscheinungen bei anodischer und kathodischer Polarisation genügen.

Von besonderem Interesse ist aber die Tatsache, daß eine quantitative Beschreibung der Behandlung von organischen Depolarisatoren an der Kathode ohne Zuhilfenahme einer speziellen Hypothese über das Adsorptionsvolumen nicht gelingt, selbst im Falle, daß es sich um keine Passivitätserscheinungen im gewöhnlichen Sinne handelt, d. h. selbst im Falle der quantitativ nach Faraday'schem Gesetz wirkenden Depolarisatoren.

Es ist das große Verdienst von Haber, derartige Gesetzmäßigkeiten entwickelt zu haben, wobei es sich herausgestellt hat, daß dieselben sich im Widerspruche mit der Erfahrung befinden, was ein besonderes Licht auf diese Erfahrungstatsachen wirft.

Kapitel 2.

Das Verhalten von Depolarisatoren.

Die quantitative Untersuchung der Erscheinungen auf dem Gebiete der chemischen Polarisierung fängt mit der Arbeit von Haber:¹⁾ „Über die elektrische Reduktion von Nichtelektrolyten“ (1900) an. Die Fortsetzung dieser Arbeit mit einem kürzeren Titel: „Über die elektrische Reduktion“ ist von Haber und Ruß²⁾ im Jahre 1904 veröffentlicht worden, aber die Verfasser bemerken dabei, daß das Material zu dieser Arbeit seit fast zwei Jahren vorlag, d. h. bereits im Jahre 1902.

Haber und Ruß (1904) verteidigen den Diffusionsansichten gegenüber die Anschauung, daß die an der Grenzfläche heterogener Medien sich abspielenden chemischen Reaktionen solcher Art sein können, daß rein chemische Reaktionsgeschwindigkeit und nicht Diffusionsgeschwindigkeit den gesamten Vorgang bedingen wird. Die Verfasser betonen gleichzeitig, daß das größere spezifisch-chemische Interesse den Fällen der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit zukommt (l. c., Seite 260):

„Alle in den Formeln des § 1 auftretenden Konzentrationen beziehen sich sinngemäß auf die Verhältnisse in der Grenzzone Lösung/Elektrode. Bei der experimentellen Prüfung werden dafür die im Schoße der Lösung herrschenden Werte gesetzt. Eine Unstimmigkeit ist hier möglich, bei hohen Stromdichten sogar notwendig zu erwarten.

In neuester Zeit macht sich eine Strömung geltend, welche in dieser Unstimmigkeit grundsätzlich die einzige Ursache dafür sehen will, daß man eine beschränkte Reaktionsgeschwindigkeit an Elektroden, ja allgemeiner an der Grenzfläche heterogener

¹⁾ Haber, Z. f. phys. Chemie, 32 (1900).

²⁾ Haber und Ruß, Z. f. phys. Chemie, 47 (1904); weiter Ruß, Z. f. phys. Chemie, 44 (1903), 641.

Medien findet. Nach dieser Auffassung besteht an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt dauernd ergochemisches Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht erhält sich unverändert, weil der Strom dieselben Mengen der Reaktionsteilnehmer verbraucht, welche die Diffusion aus dem Schoße der Lösung zur Reaktionsfläche gelangen läßt. Nach dieser Theorie sind die Reaktionsgeschwindigkeiten, die man findet, in Wahrheit Diffusionsgeschwindigkeiten. Wir halten diese Meinung für eine wichtige Klasse von Fällen für durchaus zutreffend, für eine andere Gruppe von Fällen, und zwar für diejenige, welche das größere spezifisch-chemische Interesse besitzt, ist sie unseres Erachtens unanwendbar. Wir haben auch versucht, experimentell Fälle beider Art zu charakterisieren, und berichten darüber im Fortgang dieser Arbeit.

Um den Unterschied beider Gruppen deutlich zu machen, betrachten wir ein homogenes System, das meßbar langsam reagiert, wie monochloressigsäures Natrium und Natron oder Jodwasserstoff und Hydroperoxyd in wässriger Lösung. Denken wir nun Natron bzw. Jodwasserstoff fest, so daß das System heterogen wird! Wird die Reaktion nun statt meßbar langsam, unmeßbar schnell geschehen? Das wird offenbar niemand annehmen. Aber man wird betonen, daß hier ein erstes und ein zweites zu unterscheiden ist. Das erste ist hier der Übergang des Natrons bzw. des Jodwasserstoffs in die Lösung. Dieser Vorgang wird nur durch Diffusionsgeschwindigkeiten in seinem Verlaufe begrenzt. Das zweite ist die chemische Reaktion in der Lösung, deren Geschwindigkeitskonstante klein ist. Damit sind wir vollständig einverstanden, und diese Auffassung wird überall zutreffen, wo der feste Stoff eine nachweisliche Löslichkeit hat. Wie aber nun, wenn wir statt des Natrons oder Jodwasserstoffes (letzteres ist übrigens ein exemplum fictum) einen Stoff wählen, der typisch unlöslich ist bzw. in der gelösten Phase nicht existieren kann, wenn wir also z. B. einen Reduktionsprozeß betrachten und die Reduktion mit Bleinatrium oder Platinwasserstoff ausführen. Man wird weder annehmen, daß diese Stoffe als solche in eine wässrige Lösung eines reduzierbaren Stoffes übertreten, noch daß die reduzierbaren Stoffe erst in diese

Metallphasen übertreten und in ihnen reduziert werden. Zum wenigsten dürfte eine solche Annahme durch unsere bisherigen Kenntnisse nicht beweisbar sein. Stellen wir uns nun irgend einen der fast zahllosen organischen Stoffe vor, der schwer reduzierbar ist, wie die Phtalsäuren, die Pyridine, die Oxime — ja wir können auch die Nitrokörper wählen, denen ein großer Teil dieser Arbeit gewidmet ist — und lassen wir in einem homogenen System ein gelöstes Reduktionsmittel darauf wirken! Das Reduktionsmittel mag die Eigenschaft haben, daß es einen Stoff, der sich momentan reduzieren kann, auch tatsächlich unbegrenzt rasch reduziert. Ein solches Reduktionsmittel sind z. B. die Ferroionen, welche an und für sich keine meßbare Zeit brauchen, um unter Aufnahme positiver Ladung Ferriionen zu bilden, wenn ihnen nur der zu reduzierende Stoff die positiven Ladungen blitzschnell liefert. Werden nun unsere organischen Körper in homogenen Systemen sich mit einem solchen Reduktionsmittel unmeßbar schnell ins Gleichgewicht setzen? Wird nicht der Vorgang der Reduktion dabei oft genug meßbar langsam sein, und zwar wegen der Eigentümlichkeiten der mitwirkenden organischen Stoffe? Vertauschen wir nun in einem solchen meßbar langsamen Falle das gelöste Reduktionsmittel gegen ein festes von der Art des Bleinatriums oder der Platinwasserstoffphase! Soll man nun annehmen, daß der Reaktionsverlauf unendlich rasch geschieht, obwohl die Eigentümlichkeiten der andern mitwirkenden Stoffe, die ihn vorher im homogenen System zu einem langsamen machten, dieselben geblieben sind?“

Die Theorie der elektrochemischen Reduktion von Nicht-elektrolyten wurde von Haber in der ersten Arbeit (1900) entwickelt. Ich lasse sie in einer kurzen Zusammenfassung von Haber und Ruß (1904) folgen (l. c., Seite 257):

„Für die elektrische Reduktion gilt, wenn M der reduzierbare Körper und MH_2 das Reduktionsprodukt, ferner E die Potentialdifferenz Lösung/Kathode beim Prozeß ist:



Demgemäß ist die bestimmende physikalische Größe im Fortgang der Reduktion, der Wert E kurz als das „Kathodenpotential“

bezeichnet. E ist eine zunächst unbekannte Funktion der Konzentrationen der beteiligten Stoffe und der Stromdichte, ferner kommen darin Einflüsse des Kathodenmaterials zur Geltung. Außer diesen sofort einleuchtenden Dingen können ferner noch unbekannte Faktoren in E sich möglicherweise aussprechen. Die drei ersten Einflüsse suchte Haber auf Grund folgender Überlegungen formelmäßig zu fassen. Es wurde erstlich die kathodisch polarisierte Elektrode grundsätzlich als Wasserstoffelektrode behandelt und in dieser Eigenschaft der Nernst'schen Formel unterworfen. Dies liefert:

$$E = RT \ln \frac{C_{\pi}}{C_H} \quad (2)$$

wobei unter C_H die Konzentration des Wasserstoffs in der Elektrodenoberfläche verstanden ist.³⁾ Es wurde zweitens für den Mechanismus der Reduktion die Vorstellung gewählt, daß dieser Wasserstoff — bzw. damit im Gleichgewicht stehende und darum durch ihn ersetzbar zu denkende Bestandteile der Metallphase — mit dem Stoff nach den üblichen Gesetzen der Reaktionskinetik reagieren. Dies liefert:

$$-\frac{dC_{\mu}}{dt} = K C_H^2 \cdot C_{\mu} \quad (3)$$

bezw.

$$-\frac{dC_{\mu}}{dt} = K C_H^2 \cdot C_{\mu} - K' C_{\mu H_2} \quad (4)$$

Unter der Voraussetzung, daß der Strom lediglich der Reduktion von M dient, und Restströme, wie Nebenreaktionen (Wasserstoffentwicklung), nach Lage des experimentellen Tatbestandes außer Betracht fallen, kann man die Differentialquotienten in (3) und (4) proportional der Stromstärke I setzen, so daß wir erhalten:

$$\frac{J}{K'' C_{\mu}} = C_H^2 \quad (5)$$

$$\frac{J + K''' C_{\mu H_2}}{K'' \cdot C_{\mu}} = C_H^2 \quad (6)$$

³⁾ Weiter bedeutet C_H die Konzentration der H^+ -Ionen und unten C_{μ} — die Konzentration des reduzierbaren Körpers und $C_{\mu H_2}$ — die Konzentration des Reduktionsproduktes.

(5) und (6) eingeführt in (2) liefern schließlich:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{C_{\mu} \cdot C_H^2} - \text{Konst.},$$

oder wenn C_H als konstant behandelt wird:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{C_{\mu}} - \text{Konst.}, \quad (7)$$

und

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J + K''' C_{\mu H_2}}{K'' C_H^2 C_{\mu}}, \quad (8)$$

bezw.:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \left[\frac{J + K''' C_{\mu H_2}}{K'' C_{\mu}} \right] - \text{Konst.}, \quad (9)$$

Für $J=0$ wird (8) identisch mit dem Ausdruck nach der Reaktionsisotherme, den wir direkt aus 1 bilden können, wenn wir diese Beziehung umschreiben in:



$$E = -\frac{RT}{2} \left[\ln K - \ln \frac{C_{\mu} \cdot C_H^2}{C_{\mu H_2}} \right] \quad (11)$$

Denn der Quotient $\frac{K'''}{K''}$ ist nichts anderes als die Gleichgewichtskonstante des Umsatzes (10). Katalytische Einflüsse des Elektrodenmaterials, auf deren Bedeutung W. Ostwald hingewiesen hatte, finden im Rahmen dieser Darlegungen ihren vollen Ausdruck in der subtraktiven Konstante der Formel (7), welche dem logarithmischen Gliede nachfolgt.“

Von der Beziehung (5)

$$\frac{J}{K'' C_{\mu}} = C_H^2$$

sagt nun Haber in seiner ersten Arbeit (1900, l. c., Seite 197): „Unter der Voraussetzung, daß an der gleichen Elektrode das Auftreten der ersten Wasserstoffblasen stets bei gleichem Potential und sonach gleicher Konzentration des Wasserstoffs in der Elektrodenoberfläche stattfindet, geht die Gleichung über in:

$$J = C_{\mu} \times \text{Konstante}''.$$

Dementsprechend befaßt sich Haber in dem experimentellen Teil der ersten Arbeit hauptsächlich mit der Prüfung der linearen von der Theorie verlangten Beziehung zwischen der Stromstärke und der Konzentration des Depolarisators bei gleichbleibendem Polarisationspotential der Elektrode.

Methodologisch ist der experimentelle Teil dadurch von Interesse, daß Haber dabei die Messung der Polarisierung mit Hilfe einer Kapillare (= Haber-Luggin'sche Kapillare) einführt (1900, I. c., Seite 208).

„Verwendet man aber, wie ich auf Rat meines Freundes Luggin getan habe, als Heber ein Glasrohr, dessen unterer Teil zu einer haarfeinen Spitze ausgezogen ist, die sich biegsam gegen die von Elektrolyten gespülte Kathodenfläche legt, so kann man es leicht erreichen, daß jene Stelle des Kathodenraumes, welche durch den Heber mit der Decinormalelektrode verbunden ist, nur um wenige Hundertstel Millimeter von der Kathodenwand abliegt.“

Damit wird erreicht, daß die Spannung, welche über den Ohm'schen Widerstand der Elektrolytschicht zwischen der zu messenden Elektrode und der Hebermündung liegt, äußerst klein ist und man mißt so gut wie reine Polarisationspotentiale, geschweige, daß die sehr kleine Ohm'sche Spannung aus der Dicke der Kapillare noch eliminiert werden kann. Diese Messungsmethode ist auch die beste zur Zeit.

Was die experimentelle Prüfung der Beziehung zwischen Stromdichte und Depolarisator-Konzentration betrifft, so scheint es, daß in vielen Fällen bei der kathodischen Reduktion von Nitrobenzol mit einer blanken Platinelektrode in einer Kathodenlösung, bestehend aus 40 g NaOH + 50 g H₂O + 350 g Alkohol, der Quotient aus Stromdichte geteilt durch Nitrobenzol-Konzentration recht konstant nach der Theorie sich herausstellt; jedoch ist zu erwähnen, daß Haber auch solche Fälle beobachtete, wo dieser Quotient einen stark ausgesprochenen Gang aufwies. Es stehen z. B. im Folgenden unter I die zu der erwähnten Kathodenlösung zugesetzten C₆H₅NO₂-Mengen in ccm, und unter II die entsprechenden Quotienten $\frac{J}{C_{\mu}}$ (Tab. 6, 1900, Seite 224):

I	0,1	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6
II	10 ³ × 22,0	27,8	35,1	41,6	56,0	80,0.

Man sieht, daß die $\frac{J}{C_\mu}$ -Werte mit den wachsenden $C_6H_5NO_2$ -Konzentrationen stark anwachsen.

Aber zusammenfassend sagt Haber in seiner ersten Arbeit (l. c., Seite 235), daß mit Ausnahme von zwei Versuchen, bei denen eine unaufgeklärte Störung vielleicht chemischer Natur aufgetreten ist, alle Messungen auf linearen Zusammenhang von Konzentration und Stromstärke weisen.

Weniger gut stimmte die Beziehung $\frac{J}{C_\mu} = \text{konstant}$ mit der Erfahrung bei Haber's Versuchen mit blankem Platin und saurer Nitrobenzollösung (1900, l. c., S. 251). Der Elektrolyt bestand dabei im Kathodenraume aus 50 g H_2SO_4 , 50 g H_2O und 350 g Alkohol. Haber beschreibt folgendermaßen das Verhalten der sauren Nitrobenzollösung: „Was das Verhalten der sauren Lösung im allgemeinen angeht, so bereitet es der Messung mehr Schwierigkeiten, als das der alkalischen Lösung. Die prompte Einstellung der drei Größen Potential, Stromstärke und Konzentration läßt zu wünschen übrig. In alkalischer Lösung nimmt man wahr, daß einer Vermehrung der Nitrobenzolkonzentration zunächst eine kurze Periode folgt, in welcher hohe Stromsteigerungen erforderlich sind, um das Potential festzuhalten, aber diese durch die plötzliche stärkere Depolarisation bedingte Erscheinung geht rasch zurück und macht stationären Stromwerten Platz. In saurer Lösung hingegen ist man genötigt, nach einem neuen Nitrobenzolzusatz zunächst zur Festhaltung des Potentials einen stärkeren Strom aufzuwenden und diesen sodann allmählich zu ändern, ohne daß gleich scharfe Konstanz, wie in alkalischer Lösung aufträte. Auch wird im allgemeinen nicht, wie in alkalischer Lösung, für eine Verdoppelung der Nitrobenzolkonzentration der doppelte Strom erforderlich, sondern ein geringerer... Die charakteristische Eigenschaft der sauren Lösung ist die, daß bei gleicher Stromdichte und Nitrobenzolkonzentration man sehr viel dichter am Potential der Wasserstoffentwicklung ist, als in alkalischer Lösung... Die Reduktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in der sauren Lösung ist

also kleiner als die des Natriumwasserstoffgemenges, welches in alkalischer Lösung in der Kathodenoberfläche reduzierend wirkt.“

„Bei einem gelegentlichen Versuch über den Zusammenhang von Stromstärke und Konzentration fand sich für die

Konzentrationen:

0,0625.10⁻⁴, 0,125.10⁻⁴, 0,250.10⁻⁴, 0,498.10⁻⁴, 0,990.10⁻⁴

Die Stromstärken in Amp.:

54,4 82,7 132 197,8 262,8

In Abwesenheit von Nitrobenzol waren für das konstante Versuchspotential von 0,431 Volt 10 × 10⁻⁴ Amp. nötig. Hier sind überraschenderweise nicht die Quotienten

$$\frac{\text{Stromdichte}}{\text{Konzentration}}, \text{ sondern } \frac{\text{Stromdichte}}{(\text{Konzentration})^{2/3}}$$

konstant, was in alkalischer Lösung nie gefunden wurde.

$$\frac{J}{C^{2/3}} =$$

130.10³ 135.10³ 143.10³ 139.10³ 118.10³“

Dazu will ich bemerken, daß auch von einer strengen Konstanz des Ausdruckes $\frac{J}{C^{2/3}}$ hier nicht die Rede sein kann: die Zahlen

sprechen vielmehr dafür, daß die $\frac{J}{C^{2/3}}$ -Werte mit steigender Konzentration des Depolarisators zuerst wachsen und dann fallen.

Weiter prüfte Haber den logarithmischen, von der Theorie verlangten Zusammenhang zwischen E und J einerseits, E und C_μ andererseits, was in vielen Fällen zu einer Bestätigung der Theorie führte. Den manchmal hier auftretenden Abweichungen,

sowie den Abweichungen von der Konstanz des $\frac{J}{C_{\mu}}$ -Wertes,

schiienen Haber und Ruß keine größere Bedeutung zuzuschreiben, dagegen richteten sie ihre Aufmerksamkeit auf eine andere Abweichung von der Theorie. Es ergab sich nämlich für das multiplikative Glied vor dem Logarithmus nicht der Wert $\frac{RT}{2}$,

sondern ein abweichender, und zwar in allen Fällen größerer und einigermaßen variabler Wert.

Statt der Gleichung (7) liefert die Erfahrung eine Beziehung von der Form:

$$E = x \left(\frac{RT}{2} \ln \frac{J}{C_\mu} - \text{Konst.} \right) \quad (7a)$$

wo $x > 1$ ist. Haber und Ruß machen darauf aufmerksam, daß die sekundlich angewandte elektrische Energie bei jedem Versuch sich nach einem festen Verhältnis in den Betrag $\frac{1}{x} E J$ teilt, den die Theorie voraussieht, und in den Betrag $\left(1 - \frac{1}{x}\right) E J$ der daneben verbraucht wird.

In seiner ersten Arbeit versuchte Haber diese Abweichung vom $\frac{RT}{2}$ -Wert mit den geometrischen Eigenschaften der Reaktionszone in Zusammenhang zu bringen. Das gelang aber nicht, Haber und Ruß verwarfen diesen Standpunkt, und suchten neue Wege, um den variablen Charakter des multiplikativen Gliedes deuten zu können.

Sie diskutierten die Frage, ob der Mehrverbrauch an Energie Diffusionseinflüssen zuzuschreiben ist, ob er weiter dadurch hervorgerufen wird, daß das reduzierende Agens in der kathodischen Metallphase nicht den Gesetzen verdünnter, sondern denen konzentrierterer Lösungen folgt, und sprechen sich schließlich für die Auffassung aus, daß der Energiebetrag $\left(1 - \frac{1}{x}\right) E J$ von elektrostatischer Natur ist (l. c., 1904, Seite 270):

„Es scheint uns sicher, daß die elektroosmotischen Verhältnisse an der Einzelelektrode durch die Formel von Nernst voll ausgedrückt sind. Es scheint uns ferner, daß die Übergangswiderstände an der polarisierten Elektrode nicht bestehen. Es scheint uns aber drittens nichts gegen die Auffassung zu sprechen, daß in Säuren und Alkalien eine Gashaut schon bei sehr niedrigen polarisierenden Kräften vor der Elektrode als adsorbierte Schicht sich bildet. Kommt eine adsorbierte Schicht zustande, so wird das Dielektrikum jener Doppelschicht geändert, welche von den Ionen einerseits, dem Metall der Elektrode anderseits gebildet wird. Die elektroosmotische Arbeit nach Nernst wird durch

diese Veränderung nicht tangiert. Wenn aber diese adsorbierte Schicht durch Reaktion mit dem Depolarisator (oder — um die allgemeinere Möglichkeit mit zu berücksichtigen — durch Lösung, Diffusion oder irgend einen Prozeß, der sie verschwinden läßt) verzehrt und anderseits durch den Strom dauernd erneuert wird, so ist dafür außer der elektroosmotischen Arbeit nach Nernst eine elektrostatische von der Form $\left(1 - \frac{1}{x}\right) E J$ zu leisten.

Die Ursache dieser Arbeitsleistung erkennt man leicht, wenn man sich das Schicksal einer adsorbierten Gashaut, die an einer Metalloberfläche vor deren Benetzung haftet, nach dem Eintauchen in eine Metallsalzlösung vorstellt. Da nunmehr an der Oberfläche des Metalls eine elektrische Doppelschicht sich bildet, wird das Medium von der größten Dielektrizitätskonstante, das Wasser, sich zwischen die beiden Belegungen der Doppelschicht mit einer der Potentialdifferenz der Doppelschicht entsprechenden Energie eindrängen und die adsorbierte Gashaut, die eine kleine Dielektrizitätskonstante hat, verdrängen.

Wenn wir umgekehrt die Gashaut an der polarisierten Elektrode bilden, so ändern wir das Dielektrikum der Doppelschicht — sei es, indem wir Wasser durch Gas verdrängen, sei es, indem wir die Dicke des Dielektrikums zugleich vermehren und Gas neben dem Wasser hineinpressen — wozu in jedem Fall notwendig Arbeit erforderlich ist. Diese einmalige Arbeit verwandelt sich in eine fortlaufende, wenn das adsorbierte Gas durch chemische Reaktion, Lösung oder Diffusion dauernd verschwindet. Beim Unterbrechen des Stromes ist eine endliche Zeit erforderlich, um das Dielektrikum wieder in den Zustand gelangen zu lassen, den es an der ruhenden Elektrode besitzt. Hierin liegt der wesentliche Unterschied gegen die Verhältnisse eines Übergangswiderstandes. Bei dem letzteren fällt bei Stromunterbrechung das Potential sprunghaft um den Betrag $J w$, wenn J die Stromstärke vor der Unterbrechung, w der Übergangswiderstand ist. Die Vorstellung, welche hier entwickelt wurde, bedingt ein solches sprunghaftes Sinken, das nach den bisherigen Erfahrungen nicht anzunehmen ist, in keinem Falle.“

Bevor wir zu weiteren Ausführungen von Haber und Haber und Ruß übergehen, müssen wir die Arbeit von Ruß (l. c.), betitelt: „Über Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen bei elektrischen Reduktionen und Oxydationen“ besprechen.

Diese Arbeit ist im Jahre 1903 veröffentlicht worden, aber wie man aus einer Fußnote am Anfang der Arbeit ersieht, ist sie nach der Arbeit von Haber und Ruß durchgeführt worden, und stellt demnach eine Fortsetzung der bereits besprochenen Untersuchung dar. Dementsprechend ist die Arbeit von Ruß vollkommener in experimenteller Hinsicht: hier hat Haber's Schule ihre Kulminations-Höhe erreicht.

„Ich habe festgestellt, — schreibt Ruß (l. c., Seite 648) — daß in der Lösung des gleichen Depolarisators beim Vergleiche gleich großer und gleich geformter Elektroden verschiedenen Materials und ferner auch beim Vergleiche ein und derselben Elektrode in verschiedenen, durch die vorangehende Polarisierung bedingten Zuständen an der Elektrode bei gleichen Stromstärken sehr verschiedene Potentialwerte, bei gleichen Potentialen sehr verschiedene Stromstärken herrschen können. Diese Erscheinung will ich weiterhin einfach als relative Hemmungen bzw. relative Beschleunigungen — allgemein als Geschwindigkeitsänderungen — des Elektrodenvorganges bezeichnen . . .“

Weiter behandelt Ruß den sogenannten „Knickpunkt“ der Zersetzungsspannung: „E. Müller's oben genannte Untersuchungen waren ähnlich denen Casparis durchgeführt worden. In beiden Fällen, also sowohl bei den von Müller studierten Reduktionsreaktionen, wie bei der Wasserzersetzung ist eine sprunghafte Änderung des Elektrodenzustandes, das Auftreten von „Knickpunkten“ beschrieben worden.

Meine Versuche lehrten mich indes, daß bei der Polarisierung in Gegenwart von Depolarisatoren der Verlauf in kontinuierlicher Kurve die Regel bildet, und zwar ganz besonders dann, wenn die Elektrode bereits vorher polarisiert worden ist. Man kann aber andererseits, besonders bei raschem Arbeiten mit vorher unpolarisierter Elektrode unter Umständen nicht bloß scharfe Knicke, sondern sogar Sprünge der Kurve beobachten.

„Die stärksten und raschesten Änderungen des Elektrodenzustandes traten in solchen Fällen und bei solchen Metallen auf, bei denen vorher eine besonders hohe relative Hemmung vorhanden war. So ging an einer Nickelelektrode in alkoholisch-alkalischer Nitrobenzollösung ohne vorherige Polarisierung bei Potential $+ 0,480$ Volt Ostwald'scher Zählung ein Strom von $0,213$ Ampère pro qdm durch den Elektrolyten, während an einer Platinelektrode im gleichen Elektrolyten unter ganz gleichen Umständen bei diesem Potentiale über 10 Ampère pro qdm herrschten. Die Strompotentialkurve der Nickelelektrode wies an der genannten Stelle einen scharfen Knick auf. Nachdem ich längere Zeit mit starken Strömen — etwa 7 Ampère pro qdm — polarisiert hatte, vermochte bei demselben Potentialwerte wie früher nicht weniger als die 26 fache Stromstärke, nämlich $5,4$ Ampère pro qdm, den Elektrolyten zu passieren. Während vorher bei einer Stromdichte von $3,3$ Ampère pro qdm bereits heftige Wasserstoffentwicklung aufgetreten war, gingen nachher Ströme von mehr als 7 Ampère pro qdm durch den Elektrolyten, ohne daß Wasserstoff auftrat.

Dieser durch andauernde Polarisierung entstandene „aktive“ Elektrodenzustand ist von sehr verschiedener Beständigkeit. In Fällen, in denen es sich, wie in den zitierten, um so überaus starke Veränderungen handelt, pflegt die Stabilität des Elektrodenzustandes eine sehr geringe zu sein. Die Aktivität verliert sich in solchen Fällen mitunter plötzlich nach Art labiler Zustände. Eine momentane Stromunterbrechung beispielsweise kann hierzu den Anlaß geben. Durch entsprechende Bedingungen, besonders sehr rasches Arbeiten, gelingt es meist, einen befriedigend stationären Zustand der Elektrode während der Meßdauer aufrecht zu erhalten und in verschiedenen, rasch nacheinander ausgeführten Meßreihen übereinstimmende Strom- und Potentialwerte zu fassen.“

Ruß untersuchte an verschiedenen Metallen von gleicher Oberfläche ($1,5$ qcm), hauptsächlich an Gold, Platin, Silber, Eisen und Nickel die Depolarisation durch Nitrobenzol, p-Nitrophenol, Hypochlorit, und Chinhydron. Die Depolarisation war im allgemeinen am stärksten am Golde, am schwächsten am Nickel; sie hat sich weiter als von vielen Faktoren abhängig herausgestellt.

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß Nitrobenzol in alkalischer Lösung dem Platin gegenüber einen starken Depolarisator darstellt, wie es auch im Falle einer Goldelektrode der Fall ist; dagegen in saurer Lösung depolarisiert Platin das Nitrobenzol schlecht, während Gold sich immer noch durch starke depolarisatorische Wirkung auszeichnet.

Die Strompotentialkurven folgen einer einfachen logarithmischen Funktion hauptsächlich an solchen Elektroden, an denen die depolarisatorische Wirkung groß ist. „Im Gegensatze dazu ist an andern Elektroden . . . der Kurvenlauf ein unregelmäßiger (l. c., S. 720).“

Wir haben oben gesehen (Haber'sche Arbeit), daß an dem schwach depolarisierenden System Pt/saurer Nitrobenzollösung der

Quotient $\frac{J}{C}$ keine Konstante liefert. Nun finden wir in der Arbeit von Ruß die Tatsache, daß an einer Eisenelektrode in alkalischer Nitrobenzollösung (= schwach depolarisierendes System!) wiederum von einer Konstanz des Quotienten $\frac{J}{C}$ keine Rede sein kann;

Ruß spricht dabei von der Konstanz des Ausdrucks $\frac{J^{1,57}}{C}$ (l. c., 672):

Konz. in Aequiv. $\times 10^{-3}$	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8
Strom Amp. $\times 10^{-4}$	3,3	5,2	9,0	13,5	20,5	30,1
$\frac{J^{1,57}}{C}$	26,1	26,6	31,5	29,7	28,7	26,4

Dieser Tatsache kommt eine größere Tragweite zu, als man es seinerzeit dachte: Auf Grund dieser Tatsache und Überlegungen allgemeiner Art (S. unten) läßt sich jetzt behaupten, daß die Haber'sche Theorie einen Grenzfall darstellt, und gilt nur bei Systemen, die sich durch starke depolarisatorische Wirkungen auszeichnen.

Auch von einer strengen Konstanz des Ausdrucks $\frac{J^{1,57}}{C}$ kann keine Rede sein; man sieht aus der Tabelle, daß dieser Ausdruck zuerst wächst und dann fällt mit wachsender Nitrobenzol-

konzentration. Andere Systeme liefern wiederum die interessante Tatsache, daß eine Verdoppelung der Konzentration des Depolarisators beim gleichen Potential eine Stromstärke ergibt, welche kleiner als die 2fache ist. So lesen wir auf Seite 695 der Arbeit von Ruß bezüglich des Systems Ni/Paranitrophenol in alkalischer Lösung:

Konz. in Aequiv. $\times 10^{-3}$	0,0125	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4
Strom-Mittelwerte	0,95	1,60	3,05	5,65	10,9	19,25
$\frac{J}{C} = \text{Konst. (!)}$	7,60	6,40	6,10	5,65	5,45	4,8

Daraus zieht Ruß den folgenden Schluß: „Es ergibt sich die Beziehung $\frac{J}{C} = 6,00$.“

Das ist keineswegs zutreffend; vielmehr fällt systematisch der Ausdruck $\frac{J}{C}$ mit steigender Paranitrophenol-Konzentration.

Es soll nun weiter ein Fall der Vorpolarisations-Wirkung, oder richtiger gesagt, ein Fall der langsamen Einstellung der stationären Beziehungen zwischen Stromdichte und Potential beim System Nickel/Nitrobenzol in alkalischer Lösung zur Beschreibung kommen, wo ein hoher Beobachtungssinn entwickelt wird (l. c.):

„Nach Beendigung der eben angeführten Meßreihe versuchte ich bei ungeänderter Anordnung, also gleichmäßig laufender mechanischer Rührung, den Wasserstoffentwicklungspunkt zu ermitteln. Bei Strom $680 \cdot 10^{-4}$ Amp. und Potential 0,721 Volt ließ sich das erste Auftreten von Wasserstoffbläschen feststellen.

Nach Beobachtung des Potentials merkte ich, daß der Strom inzwischen sich von selbst etwas gehoben hatte und fortfuhr zu steigen. Nach einigen Minuten hatte er den Wert 710 erreicht. Hier beobachtete ich wieder das Potential und fand, daß es auf 0,666 Volt gegangen, also bei einem um $30 \cdot 10^{-4}$ Amp. höheren Strom um 0,055 Volt edler war.

Als ich jetzt meine Aufmerksamkeit der Elektrode zuwandte, bemerkte ich, daß an ihr jede Spur von Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Ich steigerte nunmehr den

Strom unter ständiger Beobachtung der Elektrode. Bei Strom 870 war noch keine Spur einer Wasserstoffentwicklung aufgetreten. Hier wurde wieder das Potential geprüft, es betrug 0,615 Volt. Es war sonach trotz der Stromsteigerung nicht nur nicht gestiegen, sondern sogar noch weiter gefallen.

Der Strom wurde weiter unter Beobachtung der Elektrode gesteigert. Ich erreichte $1000 \cdot 10^{-4}$ Amp.; das Potential war hierbei fast ungeändert 0,618 Volt; bei Strom 1100 war noch immer keine Spur einer Wasserstoffentwicklung zu konstatieren, das Potential stand unverändert bei 0,618.

Um mit dem Strome höher gehen zu können, mußte ein neuer Akkumulator eingeschaltet werden, infolgedessen durch etwa 1—2 Minuten Stromlosigkeit herrschte. Danach wurde der Strom auf 1150 eingestellt, — starke Wasserstoffentwicklung trat sofort ein, das Potential ergab sich zu 0,895 Volt.

Nun schaltete ich den Strom durch eine Viertelstunde aus.

Danach wurde Strom 1000 hindurchgesandt. Sofort fand heftige Wasserstoffentwicklung statt, das Potential lag über 0,9 Volt. Ich steigerte den Strom weiter auf 1100 und überließ das System sich selbst. Bald wurde die Wasserstoffentwicklung schwächer und war nach einigen Minuten kaum mehr sichtbar; das Potential betrug jetzt nur noch 0,665 Volt, nach einigem weiteren Zuwarten lag es bei 0,620, während keine Spur einer Wasserstoffentwicklung mehr wahrnehmbar war.

Nun wurde ein Strom von $1500 \cdot 10^{-4}$ Amp. eingeschaltet, das Potential lag hierbei über 0,9 Volt, es fand heftigste Wasserstoffentwicklung statt. Ich ging wieder auf Strom 1100 zurück, die lebhafte Wasserstoffentwicklung dauerte weiter an, das Potential lag jetzt hier über 0,9 Volt. Bald aber wurde es positiver, nach einigen Minuten betrug es 0,790 Volt, die Wasserstoffentwicklung, die bisher angedauert, wurde nun allmählich schwächer, während das Potential andauernd rasch sank. Bei 0,673 Volt verschwanden die letzten Bläschen an der Elektrode. Der Strom war $1100 \cdot 10^{-4}$ geblieben.

Ich beobachtete jetzt, während das System sich selbst überlassen blieb, den weitem Gang der Potentiale und Stromwerte.“

Nach der Fortsetzung dieses Versuches schließt ihn Ruß mit folgender Überlegung: „Das wichtige Ergebnis der vorliegenden Versuche aber ist das folgende. Sie erweisen, daß es sich bei den beobachteten hohen Polarisationen an Nickel- und wohl ebenso an Eisenelektroden nicht um Übergangswiderstände handeln kann. Denn es läßt sich hier unabhängig von der Potentialermittlung erkennen, daß die Wasserstoffentwicklung an Platinelektroden erst bei dreifach höhern Stromdichten auftritt, als an Nickelelektroden, daß man also an einer Platinkathode an dem Punkte, da eben Wasserstoff auftritt, dreimal so viel Nitrobenzol in der Zeiteinheit reduzieren kann, wie an einer Nickelkathode bei beginnender Wasserstoffentwicklung. An letzterer wächst dann allmählich die Reduktionsfähigkeit, bleibt aber immerhin nur auf etwas mehr als die Hälfte derjenigen der Platinkathode beschränkt. Es ist dadurch sichergestellt, daß es sich tatsächlich um eine Verzögerung des Vorganges der elektrischen Reduktion durch die spezifische Metallwirkung einerseits, Beschleunigung derselben durch die aktivierende Polarisationswirkung anderseits handeln muß. Das spontane Steigen des Stromes unter gleichzeitigem Aufhören der Wasserstoffentwicklung charakterisiert letztere Wirkung unzweideutig als Beschleunigung der Reduktionsreaktion.“

Die Art der Messungen von Ruß, sowie von Haber und Ruß war eine sehr mannigfaltige. Erstens wurde das Potential konstant gehalten und dabei Strom und Konzentration des Depolarisators variiert. Zweitens wurden Messungen bei konstanter Konzentration ausgeführt, wobei also das Potential als Funktion der Stromdichte ermittelt wurde. Schließlich wurden in kombinierten einheitlichen Messungen Potential-Strom-, Potential-Konzentration und Konzentration-Stromkurven erzielt. Ich lasse die Beschreibung einer solchen kombinierten Meßweise folgen (l. c., 689).

Zuerst führte Ruß eine Meßreihe beim konstanten Potential, wobei er die Konzentration als Funktion des Stromes erhielt. Die Messung war aufwärts und endete bei der Erreichung einer Konzentration von $0,1 \times 10^{-3}$ Äquiv. pro ccm. „Nach Erreichung der Konzentration 0,1 wurde eine Strompotentialreihe, beginnend mit hohen Strömen abwärts, und daran anschließend eine Reihe

aufwärts gemessen. Hierauf wurde die Konzentration verdoppelt und in gleicher Weise verfahren u. s. f. Durch diese kombinierte Meßweise erhält man in einem einheitlichen Versuche Potential-Strom-, Potential-Konzentration- und Konzentration-Stromkurven. Bedingung ist natürlich Stabilität des Elektrodenzustandes, während der verhältnismäßig langen Dauer der Messung, 1—1½ Stunden.“

Aus den erhaltenen Daten sucht Ruß empirisch die Konstanten k und K in der Gleichung

$$E = k \log J \pm K$$

festzustellen.

Schließlich formt er diesen Ausdruck in die Beziehung

$$E = k \log \frac{J}{K_a \cdot C}$$

um, und glaubt in dem Werte K_a ein Maß der Geschwindigkeitskonstante des Reduktionsvorganges gefunden zu haben. Doch gelegentlich der Beschreibung der Depolarisation durch Paranitphenol in alkalischer Lösung bemerkt Ruß (Seite 697, vgl. dazu die Tabellen . . .):

„Änderungen von K_a — also der Geschwindigkeitskonstante — von der ausgeprägten Art, wie sie bei der sauren Nitrobenzollreduktion zu beobachten waren, finden sich hier ebenso wenig wie am Nitrobenzol in alkalischer Lösung.“

Es interessiert mich aber besonders der Vergleich der multiplikativen Konstante k bei verschiedenen Kathoden. Oben ließ sich der Schluß ziehen, daß die Gleichung von Haber einen Grenzfall darstellt, bei dem es sich um eine stark ausgesprochene depolarisatorische Wirkung handelt. Hier kann man sich darin wiederum überzeugen. Die multiplikative Konstante ist desto kleiner, d. h. sie nähert sich desto mehr dem theoretischen Wert, je kleiner ceteris paribus die Polarisation ist. In alkalischer Nitrobenzollösung beim Platin besitzt sie einen verhältnismäßig kleinen Wert; hier ist auch die Polarisation klein, dagegen kommt dem Platin in saurer Nitrobenzollösung, wo es sich um schwach depolarisatorische Wirkung handelt, ein hoher Wert der Konstante k zu. Aber vorpolarisiertes Gold, das hier durch schwache Polari-

sation gekennzeichnet ist, besitzt schon eine kleinere Konstante.

Dasselbe Resultat folgt aus den Versuchen am Paranitrophenol in alkalischer Lösung: Platin, Nickel und Eisen besitzen ceteris paribus Polarisationen, welche in der Richtung der genannten Metalle wachsen und in derselben Richtung wachsen ihre multiplikativen Konstanten und weichen dabei mehr und mehr vom theoretischen Werte ab. Zusammenfassend kann man aus den Arbeiten von Haber, Haber mit Ruß, und Ruß den Schluß ziehen, daß schlechte Depolarisatoren drei Eigenschaften besitzen, in welchen sie von der Haber'schen Theorie abweichen: sie weisen eine mangelhafte Konstanz der $\frac{J}{C_{\mu}}$ -Werte auf; die logarithmische Beziehung zwischen E und J einerseits, zwischen E und C_{μ} anderseits wird hier nicht streng erfüllt und schließlich liefert sie größere Werte für die multiplikative Konstante vor dem Logarithmus in der Nernst'schen Gleichung, als es dem theoretischen Werte entspricht.

Die erste abweichende Eigenschaft bedarf noch weiterer Untersuchung. Aus den zitierten Arbeiten kann aber bereits mit einiger Sicherheit geschlossen werden, daß bei schlecht depolarisierenden Systemen die Vergrößerung von C_{μ} ein nicht entsprechend großes Wachsen von J hervorruft und ich vermute, daß man bei weiterer Untersuchung dieses Gebietes Fälle finden wird, wo J zuerst mit C_{μ} proportional wächst, dann wird das Wachsen von J schwächer, schließlich erreicht J ein Maximum, wonach es fällt mit wachsendem C_{μ} . Dieses Voraussagen glaube ich nicht nur aus der gesamten Erfahrung auf dem Gebiete der Passivität machen zu dürfen, auch das Sackur-Alvaresche Phänomen, darin bestehend, daß die sogenannte kritische Stromdichte des Eisens mit wachsender H_2SO_4 -Konzentration des Elektrolyten zuerst wächst und dann fällt, darf als eine Äquipotential-Beziehung im Sinne von Haber aufgefaßt werden. Bei der Annahme der sekundären Eisen-Auflösung an der Anode trägt die Schwefelsäure des Elektrolyten (richtiger die H^+ -Ionen des Elektrolyten) den Charakter eines Depolarisators und, weil man es nun hier mit einem sehr schlecht depolarisierend wirkenden System zu tun hat, so fanden Sackur und Alvares eine Ab-

weichung der Haber'schen Beziehung nicht nur in ihrem ersten Teil, sondern auch in ihrer Fortsetzung. Es ist von Interesse, ob man solche Andeutungen für das Passivwerden des Systems mit wachsender Konzentration des Depolarisators bei organischen Depolarisatoren finden wird.

Die zweiten und dritten abweichenden Eigenschaften der schlechten Depolarisatoren, nämlich die Abweichung der E—J-Kurve von einem logarithmischen Verlauf, und die Tatsache, daß man hier zu große Werte für die multiplikative Konstante erhält, sind nach Haber und Ruß dadurch ausgezeichnet, daß diese Eigenschaften der Elektrode von ihrer Vorgeschichte, d. h. von der Vorpolarisation abhängen.

Die Elektrode weist bei Gegenwart von organischen Depolarisatoren Hysteresiserscheinungen, wie sie schon bei der HCl-Elektrolyse und bei den passiven Metallen beschrieben wurden, auf. Luther und Brislee haben die Hysteresiserscheinungen bei der HCl-Elektrolyse dem Passivitätscharakter zugeschrieben. Ruß spricht nun von „Aktivierung“ der Elektrode durch Vorpolarisation bei Gegenwart des organischen Depolarisators. Schon dieser Umstand spricht dafür, daß die Elektrochemie der schlechten Depolarisatoren dieselbe Gesetzmäßigkeit aufweist, und dementsprechend so behandelt werden muß, wie die des HCl-Verhaltens, und wie die Elektrochemie der Passivitätserscheinungen. Nun lassen sich die Passivitätserscheinungen nach der Verdrängungstheorie (siehe unten) dadurch aufklären, daß die feste Lösung in der Elektrodenoberfläche, bestehend aus dem Elektrodenmaterial, Gas und Bestandteilen der flüssigen Phase, eine Eigenschaft besitzt, welche die sonstigen Lösungen nicht haben, nämlich, daß die Summe der aktiven Massen im Elektrodenvolumen stets konstant bleibt, und ein neu hinzu kommender Stoff die Konzentrationen der übrigen Stoffe dort verkleinert. Handelt es sich um das Hinzukommen eines indifferenten Stoffes, welcher in der chemischen Reaktion der Depolarisation keinen Anteil nimmt (= Ballast), so wird die Geschwindigkeit der Reaktion besonders empfindlich beeinträchtigt.

Weiter ließe sich zeigen (s. unten), daß der undissociierte Teil der Gase, wie H_2 und O_2 , die Rolle des Ballastes im Elektrodenvolumen spielen kann, und die Vergrößerung der H_2 - resp. O_2 -

Konzentration im Elektrodenvolumen mit der Passivierung der Elektrode verknüpft ist.

Daß O_2 als Ballast auftreten kann, ließ sich leicht nachweisen. Bei der Auflösung von Ni in $H_2SO_4 + CrO_3$ -Lösungen (s. unten) können die stationären, von der Zeit unabhängigen Werte der Auflösungsgeschwindigkeit ermittelt werden. Würde sich hier die Reaktion so abspielen, daß ein Ballast nicht auftreten könnte, so würde der maximale stationäre Auflösungswert des Nickels gleichzeitig den maximalen momentanen Wert darstellen. Nun ergibt eine kurze kathodische Aktivierung des Ni-Blechtes höhere Auflösungsgeschwindigkeit in der gleichen $H_2SO_4 + CrO_3$ -Lösung, als die maximale stationäre, was nur durch das Auftreten von O_2 als Ballast im Elektrodenvolumen, erklärt werden kann.

Schwieriger ist der Beweis, daß auch H_2 als Ballast auftreten kann. Doch läßt sich dieser Schluß aus Sackur's Untersuchungen über die Katalyse der Reaktion $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ durch geschwärztes Pt-Blech, welches gleichzeitig polarisiert wurde, ziehen. Sackur's Versuche zeigen, daß die katalytische Kraft des Pt-Blechtes bei Beginn der kathodischen Polarisation am stärksten ist, und erst nach längerer Zeit wird der stationäre Zustand erreicht. Sogar der Stromwechsel von der kathodischen zur anodischen Polarisation des Pt-Blechtes erhöht anfänglich sehr stark ihre katalytische Wirkung. Dies alles läßt auf die Ausbildung von H_2 im Elektrodenvolumen schließen. Von besonderem Interesse ist aber die Tatsache, daß die angeführten Erscheinungen auch für eine große Trägheit der Bildung des Ballastes H_2 resp. O_2 sprechen.

Die langsame O_2 -Bildung im Elektrodenvolumen bei der Auflösung von Ni in $H_2SO_4 + CrO_3$ -Lösungen stellt die einzige Reaktion dar, durch welche die langsame Erreichung der stationären Auflösungsgeschwindigkeit des Ni erklärt werden kann. Wahrscheinlich ist auch im Falle der Katalyse der Knallgasreaktion durch Platinschwarz die langsame Erreichung des stationären Zustandes bei der gleichzeitigen kathodischen Polarisation des Pt-Blechtes einzig und allein durch langsame H_2 -Bildung verursacht. Es handelt sich hier also um die Trägheit derselben

Reaktionen $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ und $2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$, durch welche die sogenannte Überspannung bei anodischer O_2 - und kathodischer H_2 -Entwicklung an unangreifbaren Elektroden erklärt werden kann. Und meines Erachtens ist es die Langsamkeit der gleichen Reaktion $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$, welche die längere Zeit andauernde Veränderlichkeit der Polarisationsdaten im Falle von Haber und Ruß bei der Vorpolarisation der Elektrode bedingt. Man berücksichtige, daß eine Erhöhung der kathodischen Stromdichte im Falle von Haber und Ruß zur Vergrößerung der H-Konzentration im Elektrodenvolumen führen muß, wodurch nach der Verdrängungstheorie die Konzentration des Ballastes H_2 im Elektrodenvolumen herabgesetzt wird, und beim Übergang zur ursprünglichen kleineren Stromdichte nur langsam, gemäß der Langsamkeit der $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ -Reaktion, die stationäre H_2 -Konzentration hergestellt wird. So lange die stationäre H_2 -Konzentration noch nicht erreicht ist, sind im Elektrodenvolumen die Konzentrationen von H und Nitrobenzol etwas höher, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion nur langsam auf den stationären Wert herunterfällt. Das Entgegengesetzte tritt beim Übergang von schwacher zu stärkerer Polarisation ein.

Es ist weiter wichtig, die Kurven zu verfolgen, welche sich ergeben werden, wenn man einerseits auf der Ordinate die Reduktionsgeschwindigkeit des Nitrobenzols und auf der Abszisse die Konzentration des Wasserstoffes im Elektrodenvolumen, und anderseits auf der Ordinate dieselbe Reduktionsgeschwindigkeit und auf der Abszisse die Konzentration des Nitrobenzols in der flüssigen Phase aufträgt. Bei der ersten Kurve muß die Geschwindigkeit zuerst ein Maximum aufweisen, und dann mit wachsender Konzentration des Wasserstoffs im Elektrodenvolumen fallen, weil dabei dort die Konzentration des Nitrobenzols sinkt. Nun nimmt aber die Geschwindigkeit des Vorganges $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ mit wachsender H-Konzentration im Elektrodenvolumen zu, und weil dabei H_2 im Elektrodenvolumen immer weniger und weniger löslich wird, so muß schließlich statt der Reduktion des Nitrobenzols ein anderer Vorgang einsetzen, nämlich H_2 -Entwicklung. Es sind viele Fälle bekannt, wo diese Forderung der Verdrängungstheorie auch erfüllt ist. Ein schlechter Depolarisator betätigt

sich an der Elektrode mit desto höherer Stromausbeute, je kleiner die Stromdichte ist. Hierher gehören weiter die Fälle der mangelhaften kathodischen Abscheidung von Fe, Ni und Co aus den Lösungen ihrer Salze, der Fall nicht quantitativer AsH_3 -Bildung an einer As-Kathode bei hoher Stromdichte u. s. w.

Anders wird sich wahrscheinlich die zweite Kurve (Geschwindigkeits-Konzentration des Nitrobenzols in der flüssigen Phase) verhalten. Es hängt nämlich von der Löslichkeit des Nitrobenzols im Elektrodenvolumen, und von der Konzentration des Nitrobenzols in der flüssigen Phase ab, ob die Reduktionsgeschwindigkeit des Nitrobenzols mit wachsender Konzentration des Nitrobenzols in der flüssigen Phase ein Fallen aufweisen wird. Daß aber Fälle vorliegen, wo diese Bedingung erfüllt ist, dafür bürgt das Sackur-Alvares'sche Phänomen.

Aber beide Kurven werden bereits bei verhältnismäßig kleinen Abszissen-Werten Abweichungen von demjenigen Verlauf aufweisen, welcher sich ergeben würde, falls die Konzentration der anderen Komponente konstant bliebe.

Daraus folgt, daß, solange die Reaktionsgeschwindigkeit ihr Maximum noch nicht erreicht hat, bei der kathodischen Polarisierung der organischen Depolarisatoren solche Abweichungen von der Haber'schen Theorie sich herausstellen müssen, welche die Abweichungen der stark komprimierten Gase vom Verhalten idealer Gase erinnern. Dolezalek hat bekanntlich die Nernst'sche Gleichung der Konzentrationsketten auf Zustände außerhalb der Gültigkeitsgrenzen des Gasgesetzes umgeformt; und an die Ähnlichkeit zwischen der von Dolezalek umgeformten Nernst'schen Gleichung und ihrer experimentellen Beziehung haben Haber und Ruß auch gedacht, und sagen sogar (l. c., Seite 266): „X (d. h. das multiplikative Glied vor dem Logarithmus) hat sogar bei unseren Versuchen dieselben Zahlenwerte wie bei den Dolezalek'schen Fällen.“

Haber und Ruß wollten nun nicht den X-Wert durch die außerhalb der Gültigkeitsgrenzen des Gasgesetzes bestehenden Beziehungen erklärt haben, weil zwar diese Auffassung ausreiche, um die Abhängigkeit des X-Wertes vom Material der

Elektrode zu deuten, sie es aber nicht erkläre, warum der X-Wert von deren Vorgeschichte (= Vorpolarisation) abhängig sei.

Man sah aber oben, daß gerade die von Haber und Ruß beschriebenen Hysteresiserscheinungen, welche auf die Abhängigkeit der Polarisationsdaten von der Vorgeschichte basieren, eine notwendige Folgerung der Ballast-Vorstellung der Verdrängungstheorie bilden.

Kapitel 3.

Der Transport des elektrischen Stromes durch die Grenze der festflüssigen Phase.

Nach der Le Blanc's epochemachenden Entdeckung der chemischen Polarisierung der sogenannten umkehrbaren Elektroden,¹⁾ welche sich anodisch quantitativ nach dem Faraday'schen Gesetz auflösen, schien die alte Auffassung von der primären Bildung der Metallionen an der Anode zu versagen.

Um diese alte Auffassung nicht verlassen zu müssen, hat Le Blanc die Annahme gemacht, daß der elektrische Strom primär, d. h. praktisch unendlich schnell, nur „Elementarionen“ zu liefern vermag, welche aber im wässrigen Elektrolyten langsam hydratisieren (l. c., Seite 72):

„Ziehen wir andererseits die sehr wahrscheinlich vorhandene Hydratation der Elementarionen heran, so brauchen wir die übliche Auffassung von der primären Bildung der Metallionen (bzw. der Ionen der Elemente) nicht zu verlassen.

An die praktisch unendlich rasch erfolgende Ionenbildung muß sich dann der Hydratationsvorgang schließen, der mit wechselnder Geschwindigkeit erfolgt und auf den, da er sich unmittelbar an der Oberfläche der Elektrode abspielt, auch die Oberfläche der Elektrode häufig von Einfluß sein wird, was mit den Beobachtungen übereinstimmt.“

Le Blanc versetzte also den mit chemischer Trägheit behafteten Kompensationsvorgang, welcher für chemische Polarisierung verantwortlich ist, von der eigentlichen Elektrode in den

¹⁾ M. Le Blanc: Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Nr. 3.

Elektrolyten und glaubte dadurch eine Brücke zwischen den umkehrbaren, sich quantitativ anodisch auflösenden Metallen und den passiven Metallen zu schlagen (l. c., S. 74):

„Die von mir schon früher geäußerte Anschauung, daß es sich bei der Passivität um Phänomene der Reaktionsgeschwindigkeit handelt, wird durch die vorliegende Untersuchung aufs beste gestützt und in damals ungeahnter Weise erweitert.

Geht man von der Annahme primärer Ionenbildung aus, so erfolgt bei den im bisherigen Sinne passiven Metallen die Ionenhydratation so langsam, daß die Konzentration der „freien“ Ionen an der Elektrode und damit der Potentialsprung in kurzer Zeit so hoch ansteigt, daß Sauerstoffentwicklung bzw. Ausscheidung des negativen Radikals erfolgen kann.“

Diesen Ansichten konnte der Verfasser der vorliegenden Schrift, schon am Anfang seiner diesbezüglichen Arbeiten, nicht beistimmen.

Abgesehen davon, daß das Komplizierte im Verhalten der passiven Metalle nicht in einer bloßen, kleinen Reaktionsgeschwindigkeit, sondern in ihrer Verkleinerung durch wachsende Sauerstoffkonzentration liegt, was elektrolytisch sich im fallenden Werte der absoluten Auflösungsgeschwindigkeit der Anode mit wachsender Stromdichte äußert, abgesehen also vom Verhalten passiver Metalle, welchem die Hydratationsvorstellung widerspricht — die letztere führt zu einer mit wachsender Stromdichte konstant bleibenden Auflösungsgeschwindigkeit der Anode — zwingt uns das gesamte Tatsachenmaterial „der negativen Depolarisationsercheinungen“,²⁾ nicht im Elektrolyten, sondern in der Elektrode die mit chemischer Trägheit behaftete Reaktion zu erblicken.

Diese, zuerst von Reichinstein ausgesprochene Ansicht, hat mehr und mehr sich bei den Fachgenossen eingebürgert. So äußerte sich z. B. A. F. Walter von Escher,³⁾ welcher unter Leitung von F. Foerster Versuche über negative Depolarisation bei kathodischer Abscheidung gemischter Lösungen von Zink- und Eisensulfat ausführte, folgendermaßen (l. c., S. 67):

²⁾ Siehe die im Vorwort verzeichneten Arbeiten von D. Reichinstein.

³⁾ Dissertation in Dresden.

„In diesem Sinne sei auf einen Versuch von Reichinstein verwiesen. Er polarisiert in $\frac{1}{50}$ n-Schwefelsäure bei Gegenwart von 11 % K_2SO_4 Palladium kathodisch . . .

„An diesem Beispiel sieht man, wie ein Fremdkörper, also hier das Zink, die Entstehung von Zwischenprodukten stören und verändern kann. Wie es in diesem Fall für Wasserstoff nachgewiesen ist, so kann man sich etwas ähnliches für die Metallabscheidung zurechtlegen, wie es vorhin versucht wurde . . . Theoretisch ist die vorliegende Arbeit wohl insofern von Interesse, als dabei gefunden wurde, daß durch die Annahme von Ionenhydraten die hier auftretenden Polarisationserscheinungen nicht genügend erklärt werden können. Hingegen gewinnt die andere Art der Auffassung, welche die Potentialsteigerung mit der Annahme von hypothetischen Zwischenprodukten von hohem elektrolytischem Lösungsdruck erklärt, an Wahrscheinlichkeit.“

Weiter konnten sich Haber und Zawadzki bei der Untersuchung der chemischen Polarisation der festen Elektrolyte unter der Hydratationstheorie nicht unterschreiben, weil dabei das Lösungsmittel einfach fehlte. Deswegen sprachen diese Forscher von primärer Abladung der Säure-Radikale und erblickten den mit chemischer Trägheit behafteten Vorgang in der Reaktion zwischen den abgeladenen Säure-Radikalen und dem Elektrodenmetall.

Man bedenke aber, was es bedeutet, von sekundärer Metallauflösung an der Anode zu sprechen. Dem System Metall-Metallionen wird die Fähigkeit abgesprochen, primär Ionen zu bilden, folglich auch den elektrischen Strom durch die Grenze Elektrode-Elektrolyt zu transportieren.

Während also in sonstiger Hinsicht alle Ionen gleiche Eigenschaften besitzen, soll z. B. bei kathodischer Polarisation der $Cu - CuSO_4$ -Elektrode nicht das Cu^{++} , sondern das H^+ -Ion entladen werden. In Bezug auf den Stromtransport sollen in wässrigen Lösungen die Systeme $O - OH'$ und $H - H'$ allen übrigen bevorzugt werden.

Diese Annahme darf nicht ohne genügende Gründe akzeptiert werden, sie widerspricht unseren alten Anschauungen, und nur beim vollständigen Versagen dieser alten Anschauungen darf an eine Vorstellung von bevorzugten Systemen appelliert werden.

Es muß somit versucht werden, die chemische Polarisation einer umkehrbaren Elektrode bei der Annahme zu beschreiben, daß allen Systemen die gleiche Eigenschaft zukommt, den elektrischen Strom durch die Grenze Elektrode-Elektrolyt zu transportieren.

Theorie der nicht bevorzugten Systeme.

Einer Kupferelektrode, welche sich in einer wässrigen Lösung von Cu^{++} -Ionen befindet, wird ein anodischer Stromstoß erteilt. Die Bedingung, daß der elektrische Strom durch alle vorhandenen Systeme gleichzeitig transportiert werden soll, bringt es mit sich, daß der elektrische Strom sich in zwei Teile teilen wird: ein Stromteil besorgt die Aufladung der Cu-Atome des Elektrodenvolumens, während der andere die OH' -Ionen entladet.

Weil nun diese beiden Vorgänge elektrisch primär, d. h. praktisch unendlich schnell verlaufen, weil äußerst schnelle Vorgänge dafür sorgen, daß die Potentialsprünge der Systeme Cu/Cu^{++} und O/OH' immer gleich bleiben, oder, was dasselbe bedeutet, daß diese Systeme sich immer im chemischen Gleichgewichte befinden, so resultiert als notwendige Folgerung der Vorstellung von nichtbevorzugten Systemen:

Im Elektrodenvolumen können sich nicht zwischen den Systemen, die sich am Stromtransport beteiligen, langsame Reaktionen im chemischen Sinne abspielen.

Bei weiterer Entwicklung dieser Theorie soll von jeder Hypothese abgesehen werden, nach welcher die Konzentrationen verschiedener Stoffe im Elektrodenvolumen sich gegenseitig beeinflussen würden. Diese Theorie soll vielmehr unter dem Gesichtspunkt entwickelt werden, daß die Konzentrationen verschiedener Stoffe im Elektrodenvolumen den Gesetzen idealer Gase gehorchen; dieser Gesichtspunkt liegt z. B. der Haber'schen Theorie der kathodischen Reduktion organischer Depolarisatoren zu Grunde.

Diese Bedingung besagt in unserem Spezialfalle, daß die Konzentrationen verschiedener Stoffe im Elektrodenvolumen sich nur insofern gegenseitig beeinflussen können, als es die Gleichgewichtsbedingung verlangt: beim anodischen Stromstoß wächst die O-Konzentration, während die Cu-Atom-Konzentration des Elektrodenvolumens fällt, und beim kathodischen Stromstoß der Kupferelektrode wachsen wie die Cu-Atom-Konzentration, so auch die H-Konzentration des Elektrodenvolumens.

Bleiben wir vorläufig bei der Betrachtung des anodischen Stromstoßes, und stellen wir uns die Frage, wie die anodisch aus dem Elektrodenvolumen herauselektrolysierten Cu-Atome dort ersetzt werden können resp. wie die über die Konzentration des stromlosen Zustandes anodisch herausgewachsene O-Konzentration sich im Elektrodenvolumen verkleinern könnte.

Welcher Vorgang arbeitet der Wirkung des elektrischen Stromes entgegen?

Sollen im Elektrodenvolumen neben den Cu-Atomen kompliziert zusammengesetzte Cu-Moleküle vorhanden sein, so könnte der Kompensationsvorgang in der Nachbildung der Cu-Atome aus den Cu-Molekülen bestehen.⁴⁾

Die O-Konzentration des Elektrodenvolumens könnte sich durch eine Reaktion mit den Cu-Molekülen des Elektrodenvolumens (nicht mit den Cu-Atomen!) verkleinern.⁵⁾ Wie wird sich nun die Theorie gestalten, wenn die Nachbildung der Cu-Atome aus den kompliziert zusammengesetzten Cu-Molekülen bedeutend langsamer sich abspielen würde, als die Reaktion zwischen den O-Atomen und den Cu-Molekülen des Elektrodenvolumens?

Soll P_1 den elektrolytischen Lösungsdruck der O-Konzentration, P_2 denjenigen der Cu-Atom-Konzentration des Elektrodenvolumens, p_1 und p_2 die entsprechenden Konzentrationen der

⁴⁾ Diese Ausdrucksweise ist nicht ganz exakt: richtiger gesprochen, wird hier die Annahme gemacht, daß im Elektrodenvolumen neben Cu-Molekülen, welche aus je einem Cu-Atom bestehen, auch mehratomige Cu-Moleküle existieren.

⁵⁾ Früher appellierte ich an die Möglichkeit einer chemischen Reaktion zwischen den O-Atomen des Elektrodenvolumens und dem festen hinter dem Elektrodenvolumen befindlichen Kupfer; es ist aber zweckmäßiger, das gesamte Geschehen in das Elektrodenvolumen zu versetzen.

Ionen im Elektrolyten darstellen, welche letztere konstant, d. h. praktisch unveränderlich durch kleine Stromdichten sind, sodaß die Einstellung des Gleichgewichtes bei Berührung der Cu-Elektrode mit der wässrigen Lösung nur auf Kosten der Änderung beider elektrolytischer Lösungsdrucke geht; die Größen p_1 und p_2 bleiben dabei ungeändert.

Befindet sich im Elektrodenvolumen vor dem Eintauchen der Elektrode in den Elektrolyten eine zu große O-Konzentration, so geht die Einstellung des Gleichgewichtes durch folgende zwei primäre Vorgänge praktisch unendlich schnell:



Ist das Gleichgewicht zwischen den Systemen O/OH' (oder O/O'') und Cu/Cu'' erreicht, so kommen den elektrolytischen Lösungsdrucke die Werte P_1 und P_2 zu.

Die bei einer virtuellen Verschiebung des im Gleichgewicht befindlichen Systems geleistete Arbeit muß verschwinden:

$$\frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2} = 0$$

oder

$$\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{P_2}{p_2}}$$

Im einfachsten Falle, wo die chemischen Wertigkeiten n_1 und n_2 gleich sind, gilt:

$$P_1 \cdot P_2 = p_1 \cdot p_2 = K \quad ^6)$$

⁶⁾ Dieselbe Gleichgewichtsbedingung kann einfacher abgeleitet werden: Befinden sich die Systeme O/OH' und Cu/Cu'' im Gleichgewichte, so heißt es, daß ihre Potentiale gleich sind:

$$\frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1} = - \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2}$$

Würden nämlich ihre Potentiale verschieden sein, so müßte sich dabei ein freiwillig verlaufender Vorgang abspielen und bis derselbe nicht abgelaufen ist, darf von einem Gleichgewichtszustand nicht die Rede sein.

Das hat natürlich nur die Kompetenz einer Erfahrungstatsache. Andererseits stellt aber auch das Prinzip der virtuellen Verschiebungen, welches (beiläufig

wo K eine Konstante bedeutet. Beachten wir nun, daß nach der Voraussetzung zwischen den Systemen Sauerstoff-Sauerstoffionen und Metall-Metallionen immer (im stromlosen Zustande, sowie bei Stromdurchgang) Gleichgewicht herrscht, so können wir die Gleichung so interpretieren, daß, wenn der Lösungsdruck des Metalles bei Stromdurchgang durch die Verminderung seiner Konzentration im Elektrodenvolumen fallen wird, gleichzeitig der Lösungsdruck des Sauerstoffes wachsen muß. Wir schreiben somit:

$$\delta (P_1 \cdot P_2) = 0$$

Die Variation dieser Gleichung liefert:

$$\begin{aligned} \frac{\delta P_1}{P_1} + \frac{\delta P_2}{P_2} &= 0 \\ -\frac{\delta P_1}{\delta P_2} &= \frac{P_1}{P_2} \end{aligned}$$

Schicken wir nun die Elektrizitätsmenge I in der Richtung Elektrode-Elektrolyt, so transportiert das System $O - OH'$ den Bruchteil ν der Elektrizitätsmenge, welcher OH' -Ionen entläßt und das Elektrodenvolumen an Sauerstoff bereichert, während die Elektrizitätsmenge $1 - \nu$ die Metallkonzentration des Elektrodenvolumens vermindert. Diese Elektrizitätsmengen stehen miteinander in folgender Beziehung: Während eines kurzen Zeitintervalles sei bei Stromdurchgang das Potential der Elektrode gegen den Elektrolyt π ; dann ergibt sich die Arbeit, welche nötig ist, um die Elektrizitätsmenge I von der Elektrode zu dem Elektrolyten zu transportieren:

$$\pi = \nu \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1} - (1 - \nu) \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2}$$

gesagt) zuerst von Nernst auf elektrochemische Systeme angewendet wurde, nichts mehr als eine Erfahrungstatsache dar (vgl. E. Mach: Die Mechanik in ihrer Entwicklung, Seite 75).

Auf welche Weise wir nun zu unserer Gleichgewichtsbedingung kommen sollen, ist gleichgültig. So äußert sich E. Mach (l. c., S. 56) darüberfolgendermaßen:

„Es kann natürlich dem Forscher nicht vorgeschrieben werden, auf welche Merkmale des Gleichgewichtes er zu achten hat, wenn mehrere zur Auswahl vorliegen.“

Beachten wir nun, daß das Verhältnis der Zunahme der Sauerstoffkonzentration zu der Abnahme der Metallkonzentration des Elektrodenvolumens dem Verhältnisse dieser beiden Elektrizitätsmengen gesetzt werden kann, so finden wir:

$$-\frac{\partial P_1}{\partial P_2} = \frac{\nu}{1 - \nu} = \frac{P_1}{P_2}$$

Und es folgt:

$$\nu = \frac{P_1}{P_1 + P_2}$$

Die Kombination dieser Gleichung mit der Gleichung $P_1 \cdot P_2 = K$ liefert:

$$\nu = \frac{K}{K + P_2^2}$$

In Worten: Wird bei der anodischen Behandlung der Cu-Elektrode die Cu-Konzentration des Elektrodenvolumens infolge einer langsam verlaufenden Nachbildung dieser Atome aus den Cu-Molekülen klein, verläuft weiter die Reaktion zwischen den O-Atomen des Elektrodenvolumens und den Cu-Molekülen bedeutend schneller, als die Nachbildung der Cu-Atome aus den Cu-Molekülen, so übernimmt das System O/OH' den ganzen Transport der Elektrizität durch die Grenze: Elektrode-Elektrolyt: ν wird dabei gleich 1. Die Fähigkeit des Kupfers, anodisch primär Ionen zu bilden, ist vollkommen entstellt; das Metall ist jetzt auf eine sekundäre Ionenbildung angewiesen.

Tritt somit zwischen dem Verschwinden der Cu-Atome durch primäre Reaktion und ihrer Nachbildung aus den Cu-Molekülen ein größerer Asynchronismus ein, als er zwischen der Entstehung der O-Atome und ihrer Vernichtung durch eine Reaktion mit den Cu-Molekülen zustande kommt, so transportiert hauptsächlich das System O/OH' den ganzen Strom; ist das Umgekehrte der Fall, so übernimmt hauptsächlich das Cu/Cu"-System den Stromtransport.

In beiden Fällen befriedigt die Theorie in bester Art unseren Wunsch, die chemische Polarisierung der Cu-Elektrode so zu beschreiben, daß dabei allen Systemen, welche bei der Elektrode

beteiligt sind, die Fähigkeit zukommen soll, den elektrischen Strom durch die Grenze: Elektrode/Elektrolyt zu transportieren.

Was die chemische Polarisierung bei der kathodischen Behandlung der Cu-Elektrode betrifft, so genügt ihr die Annahme, daß der Übergang der primär kathodisch im Elektrodenvolumen gebildeten Cu-Atome in die oben angedeuteten Cu-Moleküle sich langsam vollzieht: die Konzentration der Cu-Atome und somit ihr elektrolytischer Lösungsdruck wächst über denjenigen der Cu-Elektrode im stromlosen Zustande.

Man sieht ein, daß, falls einer Theorie der chemischen Polarisierung die Forderung gestellt werden soll, nur Fälle der umkehrbaren, sich quantitativ nach dem Faraday'schen Gesetz auflösenden Elektroden zu beschreiben, so könnte man wohl kaum eine bessere Theorie aufbauen, als die hier gebotene: sie setzt möglichst wenig Annahmen voraus; den allgemeinen, früher bestandenen Gesichtspunkten wird durch diese Theorie nicht widersprochen.

Eine einheitlich aufgebaute Theorie der chemischen Polarisierung muß aber einerseits gleichzeitig die Erscheinungen der schwachen Depolarisatoren bis einschließlich Passivitätserscheinungen, sowie die komplizierten Fälle der negativen Depolarisationserscheinungen beschreiben; andererseits muß eine solche Theorie den rein chemischen Passivitätserscheinungen genügen, weil dieselben bis zu einem gewissen Grad mit den elektrolytischen Passivitätserscheinungen identisch sind.

Was leistet nun die vorliegende Theorie der nichtbevorzugten Systeme im Falle der anodischen Behandlung einer Metallelektrode bei der Bedingung, daß nicht bloß die Nachbildung der einatomigen Moleküle des Metalls im Elektrodenvolumen aus den komplizierten Metall-Molekülen, wie es oben angenommen wurde, langsam verläuft, sondern auch die Reaktion zwischen den O-Atomen und den Metall-Molekülen des Elektrodenvolumens einen langsamen Vorgang darstellt?

Bei einer verhältnismäßig geringen Stromdichte an der Anode wird jetzt die O-Konzentration des Elektrodenvolumens stark anwachsen.

Und schließlich können die O-Atome neben ihrer Reaktion mit den Metall-Molekülen noch gasförmigen Sauerstoff entwickeln.

Es konkurrieren jetzt um die O-Atome zwei Vorgänge. Der eine führt zur Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff. Damit ist der passive Zustand scheinbar gegeben.

Nur scheinbar, weil aus dieser Betrachtungsweise nicht einzusehen ist, wie der erste Vorgang, d. h. die Reaktion zwischen den O-Atomen und den Metall-Molekülen, bei höheren Stromdichten vollständig zum Stillstand kommen kann, was eine notwendige Bedingung der Passivitätserscheinungen ist. So entwickelt z. B. die Elektrode Ni/NiSO₄ bei höheren Stromdichten praktisch quantitativ nach dem Faraday'schen Gesetz gasförmigen Sauerstoff. Allgemein, soll z. B. ein passives Metall bei einer kleinen Stromdichte a sich zu 50% Stromausbeute anodisch auflösen, sodaß seine Auflösung mit $\frac{a}{2}$ Amp/qcm der Metalloberfläche vor sich geht, dann entspricht seine Auflösungsgeschwindigkeit bei einer Stromdichte $10a$ nicht etwa $10 \times \frac{a}{2}$ Amp/qcm, nicht sogar $\frac{a}{2}$ Amp/qcm, sondern einem Werte, der noch kleiner ist als $\frac{a}{2}$.

Konkurrieren also zwei Vorgänge um die O-Atome des Elektrodenvolumens, so fällt mit wachsender Konzentration der O-Atome die Geschwindigkeit des einen Vorganges, während dem Ansteigen der Geschwindigkeit des zweiten Vorganges dabei nichts im Wege steht.

Solche Vorgänge, deren Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Konzentration einer Komponente nicht zu-, sondern abnimmt, kennt die Chemie in großer Anzahl.

So erfolgt z. B. das Leuchten des Phosphors in einer Sauerstoffatmosphäre (d. h. seine Oxydationsgeschwindigkeit) so, daß mit wachsendem Partialdruck des Sauerstoffs im Gasraume das Leuchten zuerst zunimmt, ein Maximum erreicht, und schließlich beim hohen Partialdruck des Sauerstoffs verschwindet.

Deswegen soll vorläufig das Gebiet der Theorie der nicht bevorzugten Systeme verlassen werden, und zur Diskussion der komplizierten chemischen Vorgänge, welche die rein chemischen Passivitätserscheinungen bedingen, geschritten werden.

Diese rein chemischen Vorgänge werden in erster Linie von den physikalischen Eigenschaften der im Elektrodenvolumen vorhandenen Stoffe abhängen, und es war von Anfang an klar, daß von der Gültigkeit der Gesetze idealer Gase hier keine Rede sein kann.

Man wird zuerst versuchen, die Zustandsgleichung von van der Waals auf die im Elektrodenvolumen vorhandenen Stoffe anzuwenden. Besonders, zumal Haber und Ruß konstatierten, daß die Beziehungen bei der kathodischen Reduktion von organischen Depolarisatoren formal den Abweichungen von den Gesetzmäßigkeiten idealer Gase ähnlich sind, welche F. Dolezalek bei konzentrierten Lösungen fand, wird man geneigt sein, die von F. Dolezalek gefundenen Abweichungen auf die Zustände im Elektrodenvolumen anzuwenden.

Es sollen nun mit einigen Worten die in Frage kommenden zwei Arbeiten von F. Dolezalek⁷⁾ über hochkonzentrierte Lösungen erwähnt werden.

Die Destillationsarbeit des Transportes von 1 g-Mol gelösten Stoffes aus einer Lösung in eine andere ergibt sich bekanntlich nach H. v. Helmholtz zu

$$A = -RT \int_{n_1}^{n_2} n \frac{\partial \ln p}{\partial n} dn$$

wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n_1 und n_2 die Anzahl Mole Lösungsmittel (Wasser) pro Mol gelösten Stoffes in den beiden Lösungen, und schließlich p die Partialspannung des Wassers im Gasraume über der Lösung darstellen.

Führt man nun in diese Gleichung an Stelle von n_1 und n_2 die molekularen Salzkonzentrationen ν_1 und ν_2 ein, so daß

$$\nu_1 = \frac{1}{n_1} \quad \text{und} \quad \nu_2 = \frac{1}{n_2} \quad \text{ist}$$

so erhält man:

$$A = RT \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{1}{\nu} \frac{\partial \ln p}{\partial \nu} d\nu$$

⁷⁾ F. Dolezalek, Verhandl. d. Deutschen phys. Ges., 5, 90 (1903), und Z. f. phys. Chemie, 64, 727 (1908).

Nun machte Dolezalek auf die Erfahrungstatsache aufmerksam, daß oberhalb der Konzentration $\nu = 0,1$, welche einer etwa fünffach normalen Lösung entspricht, der Logarithmus der Dampfspannung annähernd geradlinig mit der Konzentration ν ansteigt.

Für hohe Konzentrationen setzt er somit:

$$\frac{d \ln p}{d \nu} = \text{konst.} = a$$

Diese Bedingung erlaubt nun, die obige v. Helmholtz'sche Gleichung zu integrieren und man erhält dabei eine sehr einfache Beziehung:

$$A = a R T \ln \frac{\nu_2}{\nu_1}$$

Die Konstante a läßt sich experimentell bestimmen. Sie zeigte einen deutlichen Zusammenhang mit der Löslichkeit, indem bei chemisch ähnlichen Salzen das löslichere stets den größeren Wert von a besitzt.

Auf diese Weise hat nun Dolezalek für die Differenz der elektromotorischen Kräfte zweier gleicher galvanischer Elemente, welche aber verschiedene Salz-Konzentrationen ν_1 und ν_2 besitzen, den folgenden Ausdruck erhalten:

$$E_2 - E_1 = a \frac{R T}{m} \ln \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

worin m die Elektrizitätsmenge bedeutet, welche bei Bildung von 1 g-Mol Salz vom galvanischen Element geliefert wird.

Diese Beziehung hat sich sehr gut bewährt bei ihrer Anwendung auf Gleichgewichtspotentiale von galvanischen Ketten mit hochkonzentrierten Salzlösungen.

Dagegen kann ich dem Forscher nicht beistimmen, daß seine Beziehung bei der Zersetzungsspannung des Wassers angewendet werden kann.

In einigen Jahren (1908) hat nun F. Dolezalek den Versuch gemacht, die Abweichungen von einer geradlinigen Beziehung zwischen den Dampfspannungen binärer Flüssigkeitsgemische und ihrer molekularprozentigen Zusammensetzung chemisch zu beschreiben. Die Erfahrung hat nämlich ergeben, daß

in einem Koordinatensystem, in welchem als Abszisse der Molenbruch der Flüssigkeiten (= Molekülzahl der einfachen Flüssigkeit dividiert durch die gesamte Molekülzahl des Gemisches) und als Ordinate die Partialspannungen über dem Gemisch aufgetragen sind, drei Grundtypen von Kurven existieren. Eine Zusammenstellung von Kuenen behandelt 160 Gemische von nichtelektrolytischen Flüssigkeiten; dabei weisen 10% von den untersuchten Fällen eine geradlinige Beziehung zwischen Molenbruch und Partialspannung auf, etwa ebenso viel einen nach unten konvexen Verlauf der entsprechenden Kurve, und zirka 80% einen konkaven Kurvenverlauf.

Wie Ostwald und v. Zawadzki bereits hervorgehoben haben, läßt sich der konvexe Kurvenverlauf durch die Annahme erklären, daß die beiden Flüssigkeiten chemische Verbindungen untereinander eingehen. Dementsprechend läßt sich der konkave Kurvenverlauf durch die Annahme erklären, daß die Flüssigkeiten zu Doppelmolekülen, Trimolekülen etc. associieren. Durch Zusatz einer Flüssigkeit zu der anderen wird die letztere verdünnt, dabei dissociieren aber ihre Doppelmoleküle, wodurch ihre Dampfspannung langsamer als ihr Molenbruch fällt.

Ausgehend von diesen Annahmen entwickelte F. Dolezalek eine rein chemische Theorie der binären Gemische im Gegensatz zu anderen Forschern, welche fast ausschließlich die binären Gemische vom Standpunkte der van der Waals'schen Zustandsgleichung behandelt haben.

Mit seiner chemischen Theorie hatte F. Dolezalek Erfolg. Es gelang ihm mit ihrer Hilfe eine Anzahl Erfahrungstatsachen zu berechnen. Somit ist gleichzeitig erwiesen, „daß die einfachen Beziehungen der verdünnten Lösungen bei Nichtelektrolyten bis zu beliebig hohen Konzentrationen ihre Gültigkeit behalten“.

Es ist nun unzweckmäßig, die Zustandsgleichung von van der Waals oder die von F. Dolezalek zuerst gegebene Formulierung der konzentrierten Lösungen auf die Zustände im Elektrodenvolumen anzuwenden, weil diese Beziehungen der Erfahrungstatsache, daß verschiedene Stoffe bei der Adsorption, d. h. im Elektrodenvolumen, sich gegenseitig beeinflussen (s. unten), keine Rechnung tragen. Auch die chemische Theorie von

F. Dolezalek kann in unserem Falle keine Anwendung finden: Die Adsorption ist keine chemische Reaktion im gewöhnlichen Sinne des Wortes zwischen dem festen und dem adsorbierten Stoff.

Speziell bei einer chemischen Reaktion zwischen einem festen Stoff und einem Bestandteil der flüssigen oder gasförmigen Phase läßt sich nachweisen, daß die Adsorption zeitlich von der eigentlichen chemischen Reaktion getrennt ist, und geht dem letzteren Vorgang voran. Wird ein Nickelblech in Berührung mit einer wässerigen Chromsäurelösung gebracht, so kann die Chromsäure nachher mit destilliertem Wasser aus der Nickeloberfläche herausgespült werden, während das Nickel mit Sauerstoff beladen zurückbleibt, und beim Hineinbringen des Bleches in eine H_2SO_4 -Lösung reagiert der Sauerstoff mit dem Nickel und mit den H^+ -Ionen langsam zusammen. Die Adsorption der Chromsäure und die Ausbildung des Sauerstoffes im Elektrodenvolumen aus der Chromsäure sind somit Vorgänge, welche der eigentlichen Oxydation des Nickels vorangehen.

Besonderes Interesse verdient ein folgender Versuch: zwei gleiche Kupferplatten werden für einige Zeit gleicher konzentrierter HNO_3 -Lösung überlassen, wonach die eine Platte schnell mit fließendem destilliertem Wasser und die andere zuerst mit einer verdünnten H_2SO_4 -Lösung und dann mit fließendem destilliertem Wasser behandelt werden. Werden nun beide Platten mit Alkohol übergossen und getrocknet, so überzieht sich die ohne H_2SO_4 gewaschene Platte mit einer Oxydulschicht, während die mit Hilfe von H_2SO_4 gewaschene Kupferplatte metallisch glänzend bleibt. In beiden Fällen wurde die HNO_3 aus dem Elektrodenvolumen infolge ihrer größeren Löslichkeit im destillierten Wasser als im Elektrodenvolumen des Kupfers, durch destilliertes Wasser entfernt. Es sind also die Zerfallsprodukte der Salpetersäure, welche infolge ihrer geringen Löslichkeit im Wasser im Elektrodenvolumen verbleiben, und langsam nach dem Trocknen der Platte die letztere angreifen, falls diese Zerfallsprodukte durch eine rasch verlaufende Reaktion mit dem Kupfer während dem Waschen des Kupfers nicht entfernt wurden. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion hängt von der H^+ -Ionenkonzentration ab, daher die Wirkung der H_2SO_4 beim Waschen.

Kapitel 4.

Das Verdrängungsprinzip.

Inhalt: Definition. Dem Verdrängungsprinzip zu Grunde liegendes Tatsachenmaterial. Das Verdrängungsprinzip und die Adsorptionsisotherme. Das Verdrängungsprinzip und die chemische Kinetik. Das Verdrängungsprinzip und die Theorie nicht bevorzugter Systeme. Der Ballasteffekt.

Definition. Befindet sich ein fester Stoff in Berührung mit einer gasförmigen resp. flüssigen Phase, so werden die verschiedenen Bestandteile der gasförmigen resp. flüssigen Phase vom festen Stoff adsorbiert. Die aktive Gesamtmasse des Adsorptionsvolumens (= Elektrodenvolumens) stellt sich jetzt aus dem eigentlichen Stoff der festen Phase und aus den adsorbierten Stoffen, und es gilt:

Die aktive Gesamtmasse¹⁾ des Elektrodenvolumens ist von der Natur, sowie von den Konzentrationen der Stoffe in der gasförmigen resp. flüssigen Phase unabhängig.

Die erste Hälfte der Formulierung, nämlich die Unabhängigkeit von der Natur der Stoffe, gilt bekanntlich auch für eine Gasphase resp. für verdünnte Lösungen und besagt, daß die aktive Gesamtmasse des Elektrodenvolumens, analog dem Gesamtdruck eines Gases, sich additiv aus den entsprechenden Komponenten der Bestandteile zusammensetzt. Die zweite Hälfte der Definition, nämlich die Unabhängigkeit von den Konzentrationen der benachbarten Gas- resp. flüssigen Phase, besagt, daß die Gesamtkonzentration des Elektrodenvolumens eine von den Konzentrationen der benachbarten Phase unabhängige Konstante darstellt, und bei Vergrößerung der Konzentration irgend einer Kom-

¹⁾ D. h. die Summe der räumlichen Konzentrationen, gerechnet in g-Molekülen pro Volumeneinheit.

ponente in der benachbarten gasförmigen resp. flüssigen Phase, zwar eine Vergrößerung der Konzentration des entsprechenden Stoffes im Elektrodenvolumen erfolgt, aber die aktive Gesamtmasse des Elektrodenvolumens dadurch keine Änderung erhalten darf, was notwendigerweise zur Verkleinerung (= Verdrängung) der Konzentrationen anderer Bestandteile des Elektrodenvolumens führen muß.

Adsorbiert z. B. der feste Stoff A die Stoffe B und C aus der benachbarten Phase, so gilt für die entsprechenden Konzentrationen des Elektrodenvolumens y , x und z :

$$y + x + z = a,$$

wo a eine nur von den Eigenschaften des Stoffes A, welcher im Elektrodenvolumen im gegebenen Falle mit der Konzentration y vertreten ist, abhängige Konstante darstellt.

Bei Vergrößerung der Konzentration des Stoffes B in der benachbarten Phase wird seine Konzentration im Elektrodenvolumen größer werden, wodurch die dort vorhandenen Konzentrationen der Stoffe A und C eine Verkleinerung erfahren werden.

Der feste Stoff A wird dabei in gleicher Art aus dem Elektrodenvolumen verdrängt, wie der adsorbierte Stoff C. Und weil dem Stoffe C eine gewisse Konzentration (oder Druck) in der benachbarten Phase entspricht, so sieht es aus, als ob dem Stoffe A im Elektrodenvolumen ein gewisser Druck desselben Stoffes in seinem Inneren entspricht.

Daß das Elektrodenvolumen unter einem gewissen Druck seitens des Inneren des festen Stoffes stehen kann, ersieht man aus einem folgenden Beispiel:

Ein Palladiumblech kann elektrolytisch so stark mit Wasserstoff übersättigt werden, daß es ein viel negativeres Potential *ceteris paribus* als eine Wasserstoffelektrode vom Atmosphärendruck aufweisen wird. In seinem Elektrodenvolumen befindet sich jetzt eine solche H-Konzentration, welche einem größeren Drucke als eine Atmosphäre im Gasraume entsprechen würde; lange Zeit nach der Unterbrechung des Stromes entwickelt noch das Blech gasförmigen Wasserstoff, bis es zum Potential der Wasserstoffelektrode vom Atmosphärendruck gelangt. Die Dimensionen dieser

Zeit sowie der entwickelten Wasserstoff-Menge bürgen dafür, daß die letztere nicht allein aus dem Elektrodenvolumen stammt, sondern im Elektrodenvolumen nach und nach aus der Tiefe des Palladiums kam.

Das hat aber zu bedeuten, daß dem Wasserstoff des Elektrodenvolumens ein gewisser Druck des im Innern des Palladiums befindlichen Wasserstoffs entspricht.

Die aktive Gesamtmasse des Elektrodenvolumens ist also auch von den Konzentrationen der im Innern des festen Stoffes befindlichen Bestandteile unabhängig.

Ganz allgemein kann das Elektrodenvolumen als ein Lösungsmittel betrachtet werden, welches sich zwischen zwei anderen, mit denen es unmischar ist, befindet. Die in den beiden Lösungsmitteln, welche durch die flüssige Phase und durch das Innere des festen Stoffes gegeben sind, aufgelösten Stoffe teilen sich zwischen diesen Lösungsmitteln und dem Adsorptionsvolumen (= Elektrodenvolumen). Diese Teilbarkeit kann qualitativ ganz analog wie diejenigen behandelt werden, welche bei gewöhnlichen Lösungsmitteln stattfindet. Quantitativ dagegen unterscheidet sich das Lösungsmittel, welches hier als Elektrodenvolumen bezeichnet ist, von den normalen Lösungsmitteln insofern, daß die relative Löslichkeit irgend eines Stoffes im Elektrodenvolumen durch die Gegenwart anderer Stoffe eine Verminderung erfährt.

Vergleichen wir den Zustand des Elektrodenvolumens eines festen Stoffes einmal, wenn dort die Stoffe A, B und C, und ein anderes Mal, wenn dort außer der Stoffe A, B und C noch der Stoff D aufgelöst ist, so besagt das Veränderungsprinzip, daß im zweiten Falle die Konzentrationen der Stoffe A, B und C kleiner als im ersten Falle sind, trotzdem die Konzentrationen der Stoffe A, B und C in der benachbarten flüssigen resp. Gasphase in beiden Fällen gleich sind. Ist die Konzentration eines Stoffes, z. B. B, im zweiten Falle derjenigen des ersten Falles im Elektrodenvolumen gleich, so kann es nur so geschehen, daß im zweiten Falle zu der benachbarten flüssigen Phase außer des Stoffes D noch eine Menge von B zugegeben wurde, d. h. im zweiten Falle repräsentiert eine Konzentration irgend eines Stoffes im Elektroden-

volumen von einem bestimmten Zahlenwert einen höheren Druck, als im ersten Falle.

Diese Eigenschaften des Elektrodenvolumens als Lösungsmittel unterscheiden es von allen bekannten Lösungsmitteln. Es will mir aber scheinen, daß auch bei den andern Lösungsmitteln eine Andeutung für ein analoges Verhalten bereits vorhanden ist. So machte G. Tammann^{1a)} im Jahre 1890 die wichtige Beobachtung, daß beim Zusatz von Rohrzucker zu einer wässrigen Kupfersulfatlösung die gefundenen osmotischen Drucke immer größer sind, als die unter der Annahme berechneten, daß sich die osmotischen Drucke des Rohrzuckers und Kupfersulfats einfach summieren.

Dasselbe Verhalten hat sich weiter beim Zusatz von Isobutylalkohol zu einer wässrigen Kupfersulfatlösung herausgestellt. Dieses Verhalten zweier Stoffe in einem Lösungsmittel wollte sich Tammann folgendermaßen erklärt haben (l. c., S. 108): „Bekanntlich sind in so konzentrierten Kupferlösungen, wie die untersuchten, sehr verschiedene Arten von Molekeln vorhanden. Aus den anomal geringen Dampfspannungs- und Gefrierpunktserniedrigungen muß auf Doppel- oder Polymolekel in jenen Lösungen geschlossen werden. Es liegt nahe anzunehmen, daß der Zusatz von Rohrzucker eine Dissoziation jener Polymolekel bedingt.“

Diese Darstellungsweise befriedigt den Verfasser der vorliegenden Arbeit nicht; es bleibt unverständlich, auf welche Weise der zugesetzte Rohrzucker auf die Polymolekel dissociierend wirken soll?

Heutzutage existiert eine Tendenz, Erscheinungen solcher und analoger Art, z. B. das abweichende Verhalten starker Elektrolyte vom Ostwald'schen Verdünnungsgesetz, nicht auf Dissoziation von Polymolekel, sondern auf eine verstärkte elektrolytische Dissoziation zurückzuführen. Dieselbe soll daher zustande kommen, daß der gelöste Stoff eine starke Änderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, und somit auch seiner dissociierenden

^{1a)} G. Tammann: Zur Messung osmotischer Drucke, Ztschr. f. physikalische Chemie, 9, 97 (1892).

Kraft, bewirken soll. Diese Darstellungsweise ist aber nicht ohne Widerspruch geblieben.²⁾

Wie erscheint nun der oben erwähnte Fall des Leuchtens (= der Oxydationsgeschwindigkeit) des Phosphors in einer Sauerstoffatmosphäre vom Standpunkte des Verdrängungsprinzips?

Es soll y die Konzentration der Phosphormoleküle und x diejenige der Sauerstoffmoleküle im Elektrodenvolumen des Phosphors, welche sich in einer Sauerstoffatmosphäre befindet, darstellen. Ohne hier auf die Frage einzugehen, wie sich x bei Vergrößerung des Partialdruckes des Sauerstoffes im Gasraume vergrößert, soll der Einfachheit halber angenommen werden, daß die Geschwindigkeit (v) der Reaktion zwischen dem Sauerstoff und dem Phosphor im Elektrodenvolumen den ersten Potenzen von x und y proportional ist:

$$v = k_1 x \cdot y,$$

wo k_1 den Geschwindigkeitskoeffizienten darstellt. Nach dem Verdrängungsprinzip ist:

$$x + y = a.$$

Diese beiden Gleichungen liefern:

$$v = k_1 x (a - x) = k_1 a x - k_1 x^2.$$

Die Analyse dieser Gleichung ergibt:

$$\frac{dv}{dx} = ak_1 - 2k_1 x$$

und

$$\frac{d^2v}{dx^2} = -2k_1$$

Somit besitzt die $v-x$ -Kurve der Phosphor-Oxydation ein Maximum bei endlichen x -Werten; die maximale Geschwindigkeit entspricht $x = \frac{a}{2}$. Dieser Befund bezieht sich vorläufig nicht auf die Sauerstoffkonzentration des Gasraumes, sondern auf diejenige des Elektrodenvolumens. Man sieht aber bereits, daß die merkwürdige Gesetzmäßigkeit des Leuchtens des Phosphors,

²⁾ Siehe Arbeiten von Walden, weiter: Isachanow und Gontscharow, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges., 47, 1244 (1915); vgl. Chem. Zentralblatt, 1 (1916), 1222. Weiter: Dhar, Z. f. Elektrochemie, 22 (1916).

welche der klassischen chemischen Kinetik zu widersprechen drohte, vorläufig qualitativ aufgeklärt ist, ohne daß dabei notwendig war, die Gesetzmäßigkeiten der alten chemischen Kinetik zu verlassen. Dies gelang den früheren Forschern³⁾ deswegen nicht, weil sie von der Annahme ausgingen, daß die Phosphorkonzentration bei konstant bleibender Phosphoroberfläche eine Konstante darstellt, was aber (im Widerspruche mit der Erfahrung) zu immer steigender Oxydationsgeschwindigkeit bei der Vergrößerung der O_2 -Konzentration führen muß.

Dem Verdrängungsprinzip zu Grunde liegendes Tatsachenmaterial. Hier sollen einige einfache Erfahrungstatsachen besprochen werden, in welchen die Gültigkeit des Verdrängungsprinzips erblickt werden muß, d. h. welche mit Hilfe des Verdrängungsprinzips sich einheitlich beschreiben lassen. Dagegen die komplizierteren Fälle, welche in noch größerem Maße zwingen, das Verdrängungsprinzip anzunehmen, wird der Leser am Ende dieses Kapitels bei der Besprechung des Ballasteffektes finden.

I. Das Leuchten des Phosphors in einer Sauerstoffatmosphäre, d. h. seine Oxydation, gehorcht bekanntlich (Davy)⁴⁾ einer folgenden Gesetzmäßigkeit: Bei kleinem Partialdruck des Sauerstoffes nimmt das Leuchten mit demselben zu, erreicht ein Maximum, um bei hohem O_2 -Druck zu verschwinden.⁵⁾ Dieses Beispiel lehrt, daß die Eigenschaft der Passivität nicht etwa speziell den Metallen zukommt, was im Verdrängungsprinzip auch Ausdruck findet.

II. Nach J o u b e r t verhalten sich Schwefel und Arsen analog dem Phosphor.

III. Phosphorwasserstoff, mit Sauerstoff gemischt, sowie Siliciumwasserstoff mit Sauerstoff⁶⁾ explodieren beim Ausdehnen.

³⁾ Z. B. Schule van't Hoff (siehe unten).

⁴⁾ Thomas Evan (Schüler von van't Hoff) schreibt jedoch diese Entdeckung Fourcroy (1788) zu. Bei Thomas Evan, Zeitschr. f. physik. Chemie, 16, 315 (1895), befindet sich auch die ausführliche Zusammenstellung der Literatur.

⁵⁾ Quantitative Versuche darüber mit einer graphischen Darstellung befinden sich bei Thomas Evan, l. c.

⁶⁾ v a n d e S t a d t, Zeitschr. f. physik. Chemie, 12, 322 (1893).

Bedenkt man, daß bei allen Gasreaktionen die Gefäßwände von maßgebendem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind, macht man weiter die sehr wahrscheinliche Annahme, daß Phosphorwasserstoff und Sauerstoff verschiedene Löslichkeit im Elektrodenvolumen der festen Wand besitzen, so läßt sich erkennen, daß bei kleinem Drucke des Gasgemisches das Produkt der Konzentrationen der mitreagierenden Bestandteile dieser Gase im Elektrodenvolumen der festen Wand einen größeren Wert, als bei großem Drucke des Gasgemisches, haben kann. (Vgl. unten, O_2 als Ballast im Elektrodenvolumen.)

IV. A. Stock und Mitarbeiter fanden,⁷⁾ daß an einem Antimonspiegel von konstanter Wirksamkeit die relative Zersetzungsgeschwindigkeit des Antimonwasserstoffes mit sinkender Konzentration des letzteren wächst, d. h. bei steigender Konzentration des Antimonwasserstoffes wächst die absolute Zersetzungsgeschwindigkeit langsamer, als es einer monomolekularen Reaktion entspricht. Mit der Deutung dieser Befunde befassen sich A. Stock und M. Bodenstein in einer der ersten Arbeit folgenden Publikation.⁸⁾ Die Verfasser erblicken in der Adsorptionsregel, welche besagt, daß die adsorbierten Mengen bei niederen Konzentrationen relativ größer als bei höheren sind, die Erklärung des anormalen Verhaltens des Antimonwasserstoffes. Diese Deutung ist nur bis zu einem gewissen Grade befriedigend, weil durch diese Auffassungsweise der interessanteste Befund von Stock und Mitarbeitern sich nicht erklären läßt, nämlich daß Antimonspiegel, an welchen Antimonwasserstoff zerfällt, durch Sauerstoff „vergiftet“ werden und daß „auf Oxydation vom intermediär gebildeten schwarzen Antimon die Vergiftung sich nicht zurückführen läßt“ (l. c.). Die Vergiftung durch Sauerstoff ist nach dem Verdrängungsprinzip der Verdrängung und somit der Verkleinerung der Antimonwasserstoffkonzentration im Elektrodenvolumen zuzuschreiben. Diese Auffassungsweise besagt anderseits, daß die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalles von Antimonwasserstoff im Elektrodenvolumen total von derjenigen im

⁷⁾ A. Stock, F. Gomolka und H. Heynemann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., **40**, 541 (1907).

⁸⁾ L. c., S. 571.

Gasraume verschieden ist: im eigentlichen Gasraume findet in endlichen Zeiten praktisch keine Reaktion statt. Gasraum und Elektrodenvolumen stehen somit zueinander in solcher Beziehung wie zwei verschiedene Lösungsmittel, bei welchen die Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion des gleichen, in diesen Lösungsmitteln aufgelösten Stoffes stark verschieden sind. (Versuche von H. von Halban.)

Neben dieser Auffassungsweise ist noch eine andere zu erwägen.

Es ist nämlich möglich, daß die katalytische Wirkung des Antimonspiegels nicht in einer größeren Geschwindigkeitskonstante dem Gasraume gegenüber besteht, sondern darin, daß es sich überhaupt nicht um einen monomolekularen Zerfall des Antimonwasserstoffs im Elektrodenvolumen handelt, sondern um eine Reaktion höherer Ordnung (= Zusammenstoß mit den Antimonmolekülen des Elektrodenvolumens). Dann lassen sich diese Versuche durch die Verkleinerung (= Verdrängung) der Antimonmoleküle im Elektrodenvolumen bei der Vergrößerung der Antimonwasserstoff- resp. Sauerstoffkonzentration darstellen. Vielleicht spricht dafür die Tatsache, daß bei mehreren aufeinander gelagerten Antimonspiegeln die Zersetzungsgeschwindigkeit zunimmt, bis bei einer gewissen Dicke der Antimonschicht eine Konstanz der Katalysatorwirksamkeit eintritt. Wahrscheinlich wird mit wachsender Dicke der Antimonschicht die Antimonoberfläche dichter, d. h. es kommen mehr und mehr Antimonmoleküle auf die Volumeneinheit; daher wächst auch die Katalysatorwirksamkeit.

V. In Glasgefäßen sinkt die Entzündungstemperatur des Knallgases von 620° auf 540° bei einer Druckabnahme von 760 auf 360 mm.⁹⁾

Dieser Fall ist dem Fall III ähnlich.

VI. Thomas Evan¹⁰⁾ hat sich auf Veranlassung von van't Hoff eingehend mit dem Studium der Oxydationsgeschwindigkeit von Phosphor, Schwefel und Aldehyd befaßt. Er hat versucht, die Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors auf seine

⁹⁾ Darüber und über analoge Fälle siehe: J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, S. 239, Braunschweig 1898.

¹⁰⁾ Thomas Evan, Zeitschr. f. physik. Chemie, 16, 315 (1895).

Verdampfungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Die theoretischen Erörterungen lassen viel zu wünschen übrig. Thomas Evan ist sich dessen bewußt. So sagt er auf Seite 320 (l. c.): „Bei allen Drucken kann dies jedoch nicht Stich halten, denn, wie bekannt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Drucken gleich Null.“

Nun machte aber Thomas Evan die wichtige Entdeckung, daß die Reaktion zwischen Aldehyd und Sauerstoff bei hohen Partialdrucken von Sauerstoff zum Stillstand kommt (l. c., S. 340): „Tatsächlich fand in dem letzten Versuche . . . bei oberhalb 530 mm liegenden Sauerstoffdrucken keine Reaktion mehr statt.“

VII. In Rußland wird ein großer Teil des Goldes durch Auflösen der Erze in wässrigen KCN-Lösungen bei Gegenwart von Luft als Oxydationsmittel gewonnen. Und weil dieser Vorgang sehr langsam verläuft, so hat es an Versuchen nicht gefehlt, der KCN-Lösung andere Oxydationsmittel zuzufügen. Damit im Zusammenhang untersuchte (auf Veranlassung von Kistiakowsky) Andrejew¹¹⁾ und später Michailenko und Meschterjakow¹²⁾ die Auflösungsgeschwindigkeit des Goldes in KCN-Lösungen bei Gegenwart von Oxydationsmitteln. Alle Forscher fanden dabei, daß diese Auflösung auf eine solche Art vor sich geht, daß die Geschwindigkeit des Vorganges mit der Konzentration des Oxydationsmittels zuerst wächst und dann fällt. Die Geschwindigkeits-Konzentrations-Kurve besitzt ein gut ausgesprochenes Maximum.

VIII. Haber und Mitarbeiter sind bei der Untersuchung des sogenannten elektrischen Reaktionseffektes, d. h. der Abgabe von Elektronen seitens eines Metalles bei seiner Reaktion mit einem Gase, auf höchst interessante Erscheinungen gestoßen. Es zeigte sich nämlich, daß dieser Reaktionseffekt von der Konzentration des mit dem Metall reagierenden Gases abhängig ist, und zwar wächst anfangs der Effekt mit steigender Konzentration des

¹¹⁾ J. J. Andrejew, Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellschaft, **39**, 1637 (1907), Nachrichten des Polyt. Inst. Petersburg, **9**, 447 (1908), Ztschr. für Elektrochemie, **19** (1913), 667.

¹²⁾ Michailenko und Meschterjakow, Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesell., **44**, 567, 1912.

Gases, erreicht ein Maximum und fällt dann. So äußert sich M. Basyrin in seiner unter Haber's Leitung durchgeführten Diplomarbeit (Karlsruhe 1911) folgendermaßen (l. c., S. 32):

„Versuche im Vakuum mit verhältnismäßig geringen Mengen reagierender Substanz führen bei Jod- und Bromdampf zu deutlich wahrnehmbaren Reaktionseffekten. Die Stärke des Effektes ist von der Konzentration des reagierenden Dampfes abhängig, sie nimmt mit steigender Konzentration anfangs zu, erreicht ein Maximum und nimmt bei zu hohen Konzentrationen wieder ab. Oberhalb einer bestimmten Konzentration kommt der Effekt vollkommen zum Verschwinden.“

Man erkennt, daß es sich hier um einen dem Leuchten des Phosphors vollständig analogen Fall handelt; während dort die chemische Energie sich in Lichtenergie umsetzt, entsteht hier elektrische Energie, auf Kosten der chemischen Energie. Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit besitzt in beiden Fällen die gleiche Gesetzmäßigkeit. Dieser Fall ist weiter prinzipiell einem folgenden galvanischen Element analog:

Ni/Na₂ SO₄-Bleisuperoxydelektrode.

Diesem Elemente können kleine Ströme entnommen werden; d. h. Ströme, welche einer kleinen Stromdichte der Ni-Elektrode entsprechen.

Dagegen bei stärkerer Stromentnahme versagt das Element, infolge des Passivwerdens der Ni-Elektrode, was eine hohe Polarisation mit sich bringt: ist die chemische Reaktionsgeschwindigkeit klein geworden, so kommt auch der elektrische Effekt zum Stillstand. In letzter Zeit ist ganz allgemein erkannt worden, daß solche Vorgänge, wie der Haber'sche Reaktionseffekt, der lichtelektrische Effekt und der Voltaeffekt durch die Anwesenheit eines reaktionsfähigen Gases bedingt sind. Alle diese Effekte lassen sich durch eine hohe Konzentration des reaktionsfähigen Gases, oder durch Beimischung eines fremden Gases in Einvernehmen mit dem Verdrängungsprinzip verkleinern. Das Prinzip schließt aber nicht aus, daß die Beimischung eines fremden Gases, infolge eines etwa dadurch ermöglichten neuen Reaktionsweges, den elektrischen Effekt vergrößern würde.

Aus den beschriebenen 8 Fällen erkennt der Leser, daß es sich hier nicht nur um die Passivität der Metalle im engen Sinne des Wortes handelt, sondern daß die Eigenschaft der Passivität allgemein für die Reaktionen der festen Stoffe mit flüssigen und gasförmigen charakteristisch ist, was im Verdrängungsprinzip Ausdruck findet. (Die Fortsetzung der Beschreibung des Tatsachenmaterials findet der Leser am Ende dieses Kapitels.)

Das Verdrängungsprinzip und die Adsorptionsisotherme.

Es ist bereits lange Zeit bekannt, daß die Menge eines adsorbierten Stoffes durch das Hinzukommen eines neuen Stoffes, welcher von der gleichen, festen Phase mitadsorbiert wird, eine Erniedrigung erfährt.

Unabhängig von dieser Tatsache wurde in den letzten Jahren die wichtige Entdeckung gemacht, daß die von einem festen Stoff adsorbierte Gas- oder Flüssigkeitsmenge nur bis zu einem bestimmten Werte zunimmt, selbst wenn die Konzentration der die feste Phase umgebenden Lösung oder des Gases noch so hoch gesteigert wird.¹³⁾

Zwar decken sich diese beiden Tatsachen der Adsorptions-Praxis bis zu einem gewissen Grade mit dem Verdrängungsprinzip, sie dürfen aber nicht mit dem letzteren identifiziert werden.

Man berücksichtige, daß das Verdrängungsprinzip eine Bedingung mehr enthält, als die beiden Adsorptionstatsachen:

Das Prinzip besagt nicht bloß, daß die verschiedenen adsorbierten Stoffe sich in der festen Phase gegenseitig verdrängen können, sondern daß auch die Moleküle der eigentlichen festen Phase aus ihrem Adsorptionsvolumen (= Elektrodenvolumen) durch einen fremden Stoff verdrängt werden.

Dieser Befund könnte keineswegs aus der üblichen Laboratoriumspraxis der Adsorption resultieren; es bedarf vielmehr einer Analyse

¹³⁾ Miß Ida Frances Homfray, Zeitschr. f. physik. Chemie, **74**, 129 (1910); A. Tittoff, ebenda, **74**, 641 (1910); G. C. Schmidt, ebenda, **74**, 689 (1910); Svante Arrhenius, Das Hauptgesetz der Adsorptionserscheinungen, Meddelanden fran K. vetenskapsakademiens Nobelinstitut, Bd. 2, Nr. 7 (1911).

der chemisch-kinetischen Erscheinungen bei den festen Stoffen, um zu ihm zu gelangen.

Anderseits lassen sich mit Hilfe des Verdrängungsprinzips die Adsorptionsbeziehungen quantitativ beschreiben.

Ein fester Stoff A befinde sich im Vakuum. Die Konzentration seiner Moleküle in seinem Elektrodenvolumen ist jetzt durch die Summenkonstante des Verdrängungsprinzips ($=a$) gegeben. Alle Eigenschaften seiner Oberfläche sind jetzt durch die Konzentration a seiner Moleküle dargestellt.

Wird jetzt etwas Gas ins Vakuum hineingelassen, so wird ein Teil des Gases vom Stoffe A adsorbiert. Dadurch ist aber nach dem Verdrängungsprinzip die Konzentration der Moleküle des Stoffes A in seinem Elektrodenvolumen gesunken.

Jetzt vergrößern wir den Gasdruck im Gasraume um den gleichen Betrag; dadurch wird eine neue Gasmenge vom Stoffe A adsorbiert. Das Verdrängungsprinzip verlangt nun, daß die zum zweiten Male vom Adsorptionsvolumen aufgenommene Gasmenge kleiner als im ersten Falle sein soll; ist weiter der Druck des Gases im Gasraume unendlich groß, so nähert sich seine Konzentration im Adsorptionsvolumen dem Werte a .

Allgemein darf die Zunahme der Gaskonzentration im Elektrodenvolumen (x) bei wachsender Gaskonzentration im Gasraume (z) als eine Funktion der Sättigungsdifferenz ($a - x$) betrachtet werden:

Und in erster Annäherung darf geschrieben werden:

$$\frac{\partial x}{\partial z} = k(a - x)$$

oder:

$$a - x = \frac{a}{e^{kz}}$$

Und es folgt:

$$x = a(1 - e^{-kz})$$

Man erkennt, daß der Befund in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung steht.

Seine quantitative Prüfung wird nicht leicht sein. Die Bestimmung der adsorbierten Stoffmenge in Abhängigkeit von der

Konzentration der flüssigen resp. gasförmigen Phase liefert uns nämlich nicht den reinen Adsorptionseffekt, sondern denselben vermehrt um den Effekt der Auflösung seitens des Innern des festen Stoffes. Es wäre z. B. irrtümlich, wenn wir durch ein Palladiumblech gebundene Wasserstoffmenge nur der Adsorption seines Elektrodenvolumens zuschreiben wollten.

Schließlich liefert uns die Vereinigung der letzten Gleichung mit der Beziehung $x + y = a$, wo y die Konzentration des festen Stoffes A im Elektrodenvolumen darstellt, die Abhängigkeit der Konzentration des festen Stoffes im Elektrodenvolumen vom Gasdruck im Gasraume:

$$y = e^{-kz}$$

Die Kurven $x = f(z)$ und $y = F(z)$ tragen somit einen komplementären Charakter.

Vom besonderen Interesse ist aber Folgendes. Das Adsorptionsvolumen läßt sich als ein Lösungsmittel betrachten, welches zwischen zwei anderen Lösungsmitteln — der flüssigen resp. Gas-Phase einerseits, und dem Innern des festen Stoffes anderseits — eingeklemmt ist.

Der komplementäre Charakter der Kurven $x = f(z)$ und $y = F(z)$ kommt dadurch zustande, daß bei Änderung von z die Konzentration des Stoffes A in seinem Innern keine Änderung erfährt. Das kann nur verallgemeinert werden.

Befinden sich im Innern des festen Stoffes oder in der flüssigen Phase die Stoffe A, A_1 , A_2 , A_3 , deren Konzentrationen dort bei Änderung von z konstant bleiben, bezeichnen wir weiter ihre Konzentrationen im Elektrodenvolumen mit y , y_1 , y_2 und y_3 , so resultieren die Beziehungen:

$$\frac{\partial x}{\partial z} = k(a - x)$$

und

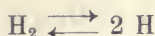
$$x + y + y_1 + y_2 + y_3 = a$$

eine Gleichung von der Form:

$$\frac{\partial x}{\partial z} = k(y + y_1 + y_2 + y_3)$$

Anders verhält es sich, wenn in der flüssigen Phase oder im Innern des festen Stoffes sich ein Stoff befindet, dessen Konzentration sich dort ändert, wenn wir z verändern.

Fälle solcher Art müssen besonders berücksichtigt werden: Befindet sich z. B. Platin in einer H_2 -Atmosphäre, so dissociiert der aufgenommene Wasserstoff im Innern des Metalles:



Vergrößern wir den H_2 -Druck im Gasraume, so wachsen gleichzeitig:

1. Die H_2 -Konzentration im Elektrodenvolumen.
2. Die H-Konzentration im Elektrodenvolumen.
3. Die H_2 -Konzentration im Innern des Platins.
4. Die H-Konzentration im Innern des Platins.

Das Ganze darf so behandelt werden, als ob bei wachsendem Druck im Gasraume (z) dort der Druck eines anderen Gases mitwächst.

Sollen nun die H_2 - und H-Konzentrationen im Elektrodenvolumen mit x_1 und x_2 bezeichnet werden.

Wächst z , so nähert sich die Summe $x_1 + x_2$ dem Werte a . Statt der Beziehung

$$\frac{\partial x}{\partial z} = k(a - x)$$

erhalten wir jetzt in erster Annäherung

$$\frac{\partial x_1}{\partial z} = k(a - x_1 - x_2)$$

Ist die Funktion $x_1 = f(x_2)$ bekannt, so läßt sich diese Gleichung integrieren.

Das Verdrängungsprinzip und die chemische Kinetik.

Es soll nun der Vorgang der Sauerstoffentwicklung besprochen werden, welcher durch Katalyse irgend eines Metalles bei seiner Berührung mit einer wässrigen Lösung eines Oxydationsmittels bewirkt wird. Die Konzentration des Oxydationsmittels in der flüssigen Phase soll immer praktisch konstant bleiben; weiter soll das Metall durch das Oxydationsmittel praktisch unangreifbar sein.

Die O_2 -Entwicklung kann nun durch folgende Vorgänge dargestellt werden:

Vorgang 1. Adsorption des Oxydationsmittels, welches der Kürze halber mit XO bezeichnet werden soll, im Elektrodenvolumen des Metalles.

Vorgang 2. Zerfall von XO im Elektrodenvolumen, z. B. nach dem Schema: $XO \rightarrow X + O$.

Vorgang 3. Assoziation des atomistischen Sauerstoffes im Elektrodenvolumen: $2O \rightarrow O_2$.

Vorgang 4. Weil nun außerhalb des Elektrodenvolumens, d. h. in der flüssigen Phase, kein hoher Druck von O_2 herrscht, welcher der (gemäß dem Vorgang 3) wachsenden Konzentration von O_2 im Elektrodenvolumen Gleichgewicht halten könnte, so muß das O_2 des Elektrodenvolumens in die flüssige Phase übertreten, und von dort aus in den Gasraum. Die wässrige Lösung wird sich dabei immer weitgehender mit O_2 sättigen, was zum Wachsen der stationären Gleichgewichtskonzentration von O_2 im Elektrodenvolumen führen muß.

Gleichzeitig erfolgt eine mehr oder weniger weit gehende Sättigung des Innern des Metalles mit O_2 , was wiederum auf seine Gleichgewichtskonzentration im Elektrodenvolumen erhöhend wirkt.

Von diesen vier Vorgängen hängt somit die Geschwindigkeit ab, mit welcher molekularer Sauerstoff in die flüssige Phase geliefert wird. Die Vorgänge 1 und 4 tragen einen spezifischen Adsorptions-Charakter und dürfen als sehr schnell verlaufend angenommen werden. Dagegen sind die Vorgänge 2 und 3 von ausgesprochen chemischer Natur und ihre Geschwindigkeiten sind für die Katalyse maßgebend.

Prinzipiell müssen zwei typische Fälle streng auseinandergehalten werden:

Fall 1. Der Vorgang 2 verläuft praktisch unendlich schnell. Das besagt, daß sich im Elektrodenvolumen immer die Gleichgewichtskonzentration von atomistischem Sauerstoff befindet, und der Vorgang 3 mit seiner maximalen Geschwindigkeit einsetzt. Weil aber der Vorgang 3 zum Wachsen der O_2 -Konzentration des Elektrodenvolumens führt, so müssen sich dort nach dem Verdrängungsprinzip gleichzeitig die Kon-

zentrationen von XO und O verkleinern, was zum Abnehmen der Geschwindigkeit des Vorganges 3 notwendigerweise führen muß.

Somit setzt die O_2 -Katalyse praktisch mit ihrer höchsten Geschwindigkeit ein und nimmt zeitlich ab; langsam erreicht sie die asymptotische, von der Zeit unabhängige stationäre Geschwindigkeit.

Fall 2: Auch der Vorgang 2 verläuft langsam. Diese Bedingung besagt, daß die Konzentration des atomistischen Sauerstoffs im Elektrodenvolumen ceteris paribus beim Eintauchen des Metalles in die wässrige Lösung anfänglich wächst, und mit ihr auch die O_2 -Entwicklung.

Im stationären Zustande liefert der Vorgang 2 pro Zeiteinheit so viel atomistischen Sauerstoff in das Elektrodenvolumen, wieviel durch den Vorgang 3 weggeführt wird.

In einem speziellen Falle kann die Geschwindigkeit der katalytischen O_2 -Entwicklung zuerst langsam ansteigen, und dann mit einem langsameren Schritt zu sinken beginnen, gemäß den beim Falle 1 besprochenen Gesetzmäßigkeiten.

Ganz analog läßt sich die Auflösung der Metalle in H_2SO_4 - und HCl-Lösungen unter H_2 -Entwicklung darstellen. Es handelt sich hier wahrscheinlich hauptsächlich um die Reaktion zwischen den Metallatomen und den H-Ionen des Elektrodenvolumens analog dem Vorgange 2, und um den Vorgang $2H \rightarrow H_2$ analog dem Vorgange 3. In der Tat ließen sich bei der Auflösung der Metalle in Mineralsäuren die kompliziertesten Erscheinungen von Beschleunigungen sowie Verzögerungen der Auflösungsgeschwindigkeiten bei konstant bleibender Säurenkonzentration in der flüssigen Phase beobachten.

Jedoch muß noch durch eingehende Untersuchungen auf diesem Gebiete der Beweis geführt werden, daß die Beschleunigungen und Verzögerungen der Auflösungsgeschwindigkeit sich auch mit dem oben entwickelten Reaktionsmechanismus decken. Es hat sich nämlich durch eingehende Versuche über die Auflösung von Nickel in $H_2O_2 + H_2SO_4$ - und in $CrO_3 + H_2SO_4$ -Lösungen, sowie durch noch nicht veröffentlichte Versuche über die Auflösung von Gold in wässrigen Lösungen von Ferricyankalium und Cyankalium herausgestellt, daß die frisch von der Fabrik

kommenden Metallbleche *ceteris paribus* eine höhere Auflösungsgeschwindigkeit besitzen, als nach ihrer Behandlung mit Lösungsmitteln. Diese Erscheinung (= Oberflächenphänomen im engeren Sinne des Wortes) ist dem Walzen des Metalles zuzuschreiben.

Das Verdrängungsprinzip und die Theorie nicht bevorzugter Systeme.

Gehen wir nun wiederum zur Diskussion der Frage, wie der Transport des elektrischen Stromes zwischen Elektrode und Elektrolyt stattfindet, und ob es möglich ist, allen Systemen, welche im Elektrolyt sowie in der Elektrodenoberfläche vertreten sind, gleichzeitig den Stromtransport zuzuschreiben, so überrascht uns zuerst die Tatsache, daß das gesamte Erfahrungsmaterial der beim Stromdurchgang sich abspielenden Elektrodenvorgänge einen solchen spezifisch chemischen Charakter trägt, welcher in erster Linie durch das Verdrängungsprinzip und nicht etwa durch die eine oder die andere Vorstellung vom Stromtransporte bedingt ist.

Man berücksichtige, daß man in erster Linie den Reaktionsmechanismus aller Elektrodenvorgänge einheitlich zu beschreiben hat, und die Vorstellungen vom Stromtransport kommen dabei nicht in Betracht.

Die Theorie der nicht bevorzugten Systeme könnte im besten Falle nur dann bestehen bleiben, wenn es gelingen würde, dieselbe mit dem Verdrängungsprinzip zu verknüpfen.

Man denke sich ein passives Metall anodisch in einer wässrigen Lösung seiner Ionen behandelt. Die Theorie der nicht bevorzugten Systeme verlangt nun, daß die Systeme O/OH' und Metallatom-Metallion im Elektrodenvolumen sich immer im Gleichgewichte befinden. Zwischen den Sauerstoff- und Metall-Atomen kann sich somit keine chemische Reaktion abspielen, d. h. das Verdrängungsprinzip kann nicht auf diese Systeme in solcher Art angewendet werden, wie es oben im Falle des Leuchtens des Phosphors in einer Sauerstoffatmosphäre geschah.

Damit das Verdrängungsprinzip hier angewendet werden könnte, müßte man appellieren an die Existenz von kompliziert zusammengesetzten Metallmolekülen, die im Adsorptionsvolumen neben den Metallatomen existieren, und die mit den O-Atomen in Reaktion treten dürften. Das Ganze stellte sich dann folgender-

maßen heraus: Der anodische Stromstoß verkleinere die Metall-Atom-Konzentration und vergrößere dermaßen die O-Konzentration des Elektrodenvolumens, daß nach dem Verdrängungsprinzip dort die Konzentration der Metallmoleküle stark herabgesetzt würde, zu Ungunsten ihrer Reaktion mit den O-Atomen.

Während also der Stromtransport sich durch die Systeme O/OH' und Metallatom/Metallion abspielt, ist man genötigt, zwecks Beschreibung der typischen Elektrodenvorgänge an andere Systeme zu appellieren. Das Ganze verliert dadurch an Einheitlichkeit.

Während weiter zur Beschreibung z. B. des Haber'schen Reaktionseffektes, sowie des Leuchtens des Phosphors in einer Sauerstoffatmosphäre, vollständig die Vorstellung von der Existenz einheitlicher K-Atomen, resp. Phosphor-Atomen im Elektrodenvolumen ausreicht, verlangt die Theorie der nicht bevorzugten Systeme die Annahme von Eisenmolekülen neben Eisenatomen im Elektrodenvolumen bei der Beschreibung der rein chemischen Passivität von Eisen in konzentrierter Salpetersäure.

Bei diesen Bedingungen scheinen mir die Vorteile, welche uns die Theorie der nicht bevorzugten Systeme liefert, illusorisch zu sein.

Noch ungünstiger verhält es sich bei der Verknüpfung des Verdrängungsprinzips mit der Theorie der nicht bevorzugten Systeme im Falle der kathodischen Behandlung einer Metallelektrode zwecks Beschreibung der kathodischen Passivität.

Beim kathodischen Stromstoß wachsen nach der Theorie der nicht bevorzugten Systeme gleichzeitig die H- und Metall-Atome des Elektrodenvolumens; die H-Atome können keineswegs (infolge des bestehenden Gleichgewichtes) mit den Metallionen in Reaktion treten; der einzige Kompensationsvorgang kann hier in dem Übergang der kathodisch angehäuften Metallatome in Metallmoleküle erblickt werden. Ich sehe aber nicht ein, wie man von diesem Gesichtspunkte aus die bei höheren Stromdichten kathodisch stattfindende ca. 100 % ige H_2 -Entwicklung beschreiben soll, trotz dem Vorhandensein einer hohen Metallionenkonzentration im Elektrolyten.

Die Theorie der nicht bevorzugten Systeme muß somit aufgegeben werden.

Aus welchen Gründen dies aber auch geschehen mag, ob aus reinen Zweckmäßigkeitsgründen oder aus der Unmöglichkeit, diese Theorie aufrecht zu erhalten, bleibt dahingestellt. Aber die Ablehnung dieser Theorie nötigt uns, eo ipso folgendes Postulat auszusprechen:

In wässrigen Lösungen vermitteln den Transport des elektrischen Stromes durch die Grenze: Elektrode/Elektrolyt nur die Systeme O/OH' resp. O'' und H/H' .

Der Zukunft bleibt es offen, die Fragen zu beantworten, ob es sich allgemein um die Bevorzugung der Bestandteile des Lösungsmittels beim Stromtransport handelt, und wodurch die bevorzugte Stelle des Lösungsmittels bedingt ist.

Der Ballasteffekt.

Das Verdrängungsprinzip verlangt weiter, daß Fremdstoffe, welche in das Elektrodenvolumen hereinkommen, dort die Konzentrationen aller Stoffe verkleinern, d. h. auch die Konzentrationen der verschiedenen Stoffe, welche miteinander chemisch reagieren. Der Fremdstoff muß somit die Geschwindigkeit der sich abspielenden Reaktion verkleinern, und wirkt also als Ballast der chemischen Reaktion.

Der große Einfluß auf die Erhöhung der Polarisation der zum Elektrolyten zugesetzten kleinen Mengen von Gift oder Gelatine bei der kathodischen Abscheidung der Metalle aus ihren wässrigen Salzlösungen wird jetzt leicht verständlich: der kathodische Strom wird durch das System H/H' getragen. Die mit chemischer Trägheit behaftete Reaktion, welche die Polarisation bedingt, besteht in der Reduktion der im Elektrodenvolumen adsorbierten Metallionen durch den primär entladenen Wasserstoff. Wird nun das Gift mitadsorbiert, so verkleinert es im Elektrodenvolumen die relative Löslichkeit anderer Stoffe: die Reduktionsgeschwindigkeit fällt und die Polarisation steigt.

Die kleinen zum Elektrolyten zugesetzten Giftmengen zeichnen sich somit durch hohe Adsorptionsfähigkeit seitens der Metall-

elektrode aus. Daß es sich hier um eine richtige Adsorption handelt, dafür bürgt der Umstand, daß bei andauernder kathodischer Metallabscheidung das Gift nach und nach aus dem Elektrolyten verschwindet, wobei die Polarisation auf ihren Wert, welcher vor dem Giftzusatz herrschte, herunterfällt.

Zu dieser Klasse der Erscheinungen gehören weiter die Versuche von Thatcher (s. oben) über die Vergiftung des Vorganges $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ an der Anode durch Quecksilbercyanid, die Versuche von Le Blanc über den Einfluß von Giftzusatz auf die anodische und kathodische Polarisation der umkehrbaren Elektroden, die Beobachtung von Pfeleiderer, daß Zusatz von kleinen Mengen HCl zu einer wässrigen H_2SO_4 -Lösung die Polarisation der anodischen O_2 -Entwicklung in die Höhe treibt und nur größere HCl-Mengen depolarisierend wirken, und viele andere Erfahrungstatsachen.

Von besonderem Interesse sind die Fälle der negativen Depolarisation bei Anwesenheit zweier Metalle.

Die Versuche von Foerster mit Treadwell, Walter v. Escher und anderen über die kathodischen Vorgänge bei der Elektrolyse gemischter Lösungen von Zink- mit Eisen-, resp. Nickel-Sulfat haben gezeigt, daß anfänglich das Zink bei Potentialen mitabgeschieden wird, welche der Abscheidung von Nickel, bezw. Eisen entsprechen, daß aber durch die Aufnahme von Zink in die Kathode die Metallabscheidung mehr und mehr erschwert wird; die Polarisation steigt dadurch bis zu Potentialen des Zinks, und es findet schließlich so gut wie reine Zinkabscheidung statt.

Die Versuche von Reichinstein über die kathodische Behandlung einer Palladiumelektrode in einer wässrigen H_2SO_4 -Lösung, welcher Zinksulfat zugegeben worden ist, haben gezeigt, daß der Zusatz von Zinksalz weitgehend die Aufnahmegeschwindigkeit des primär entladenen Wasserstoffs durch das Palladium herabsetzt; die Polarisation steigt dabei hoch an, bis schließlich reines Zink sich an der Kathode abscheidet.

Für die Aufnahmegeschwindigkeit des Wasserstoffs müssen ceteris paribus die Konzentrationen der Palladiumatome und der Wasserstoffatome des Elektrodenvolumens verantwortlich gemacht werden, in gleicher Art, wie etwa die Auflösungsgeschwindigkeit

des Jods in einer wässrigen Jodkaliumlösung *ceteris paribus* von der Konzentration des Jodkaliums abhängt.

Die Mitabscheidung des Zinks verkleinert die Konzentrationen der mitreagierenden Stoffe und die Aufnahmegeschwindigkeit des Wasserstoffs fällt.

Die Versuche von Reichinstein und Bürger über die anodische Behandlung der Legierungen Cu—Ag, Cu—Hg, Cd—Hg und Cd—Ag lieferten Erscheinungen, welche denjenigen der Passivität in hohem Maße analog sind:

Die Stromdichte-Spannungskurve besitzt einen Wendepunkt, wonach die Spannung steil ansteigt, genau so, wie es bei der anodischen Behandlung eines passiven Metalles der Fall ist.

Auch die typischen Hysteresiserscheinungen der passiven Metalle kommen hier zum Vorschein.

Typisch für alle diese Legierungen sind hauptsächlich zwei Erscheinungen; die anodische Stromdichtespannungskurve besitzt unter gewissen Umständen einen Wendepunkt. Bei dauernder Elektrolyse entmischt sich die Legierung, und der edlere Bestandteil ballt sich zusammen, bzw. fällt von der Elektrode ab.

Wenn bei einem reinen aktiven Metall anodisch das Maximum der O-Konzentrationsgeschwindigkeitskurve nicht erreicht wird, so kann es hier infolge des Ballastes (= das edlere Metall) bei verhältnismäßig kleinen Stromdichten erzielt werden, und der Wendepunkt setzt ein. Eine legierte Elektrode weist somit an der Anode formell die Eigenschaften eines passiven Metalles auf. Den ganzen anodischen Vorgang kann man sich folgendermaßen vorstellen: Räumlich hat die Elektrode am Anfang der anodischen Behandlung das folgende Aussehen: Elektrolyt/Elektrodenvolumen/Legierung/kompaktes unedles Metall. Der bei der anodischen Behandlung in das Elektrodenvolumen hineinkommende Sauerstoff verdrängt dort teilweise beide Metalle, und die chemische Reaktion zwischen dem Sauerstoff und dem unedlen Metall setzt ein (in der Tat konkurrieren beide Metalle um den Sauerstoff, praktisch reagiert er jedoch hauptsächlich mit dem unedlen Metall). Das durch die chemische Reaktion verschwundene unedle Metall wird seitens der Legierung durch beide Metalle im Elektrodenvolumen ersetzt. In welchem Verhältnis? Das hängt

von der Diffusionsgeschwindigkeit des unedlen Metalles durch die Grenze: unedles Metall/Legierung, oder von der Legierungsbildungsgeschwindigkeit der beiden Metalle ab. Ist sie klein, so ist auch die Konzentration des unedlen Metalles bei Stromdurchgang im Elektrodenvolumen klein, die Geschwindigkeit des Kompensationsvorganges nimmt ab, die Polarisierung steigt; schließlich erfolgt die Entmischung der wirklichen Legierung und die Elektrode sieht räumlich folgendermaßen aus:

Elektrolyt/Elektrodenvolumen/dünne Schicht des edlen Metalles/kompaktes unedles Metall. Jetzt kann sich das edle Metall von der Elektrode trennen. Dazu genügt, wie wir aus der Galvanoplastik wissen, eine spurenhafte Verunreinigung an der Grenze zwischen den beiden Metallen.

Um die oben angedeutete Legierungsbildungsgeschwindigkeit klein zu halten, was die Bedingung der großen Polarisierung darstellt, muß bei der Zusammenstellung der wirklichen Legierung die äußerste Rücksicht auf die Reinheit der beiden Metalle genommen werden: manche Fremdstoffe wirken beschleunigend auf die Legierungsgeschwindigkeit; insbesondere Salpetersäure, die dabei die Rolle des Lötlwassers beim Zusammenlöten von zwei Metallen spielt.

Von besonderem Interesse ist schließlich die erkannte Tatsache, daß der inaktive Teil eines Stoffes, welcher im Elektrodenvolumen eine chemische Reaktion eingeht, selbst die Rolle eines Ballastes spielen kann.

Hier liegt die Ästhetik des Verdrängungsprinzips.

Handelt es sich z. B. um eine Oxydation des festen Stoffes, so reagiert mit den Molekülen des festen Stoffes im Elektrodenvolumen praktisch nur der atomistische und nicht der molekulare Sauerstoff.

Mit anderen Worten, die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Molekülen des festen Stoffes und dem atomistischen Sauerstoff ist viel größer — sie ist von einer ganz anderen Größenordnung — als diejenige zwischen den Molekülen des festen Stoffes und dem molekularen Sauerstoff. Der molekulare Sauerstoff wirkt somit im Elektrodenvolumen als Ballast, weil er durch seine Anwesen-

heit dort die Konzentrationen der mitreagierenden Bestandteile verkleinert.

Folgender Versuch bildet den direkten Beweis für die Existenz dieses Effektes.

Es handelt sich um die Auflösung von Nickel in $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen. Diese Auflösung vollzieht sich so, daß zuerst das Oxydationsmittel im Elektrodenvolumen des Nickels adsorbiert wird, und dort Sauerstoff entwickelt. Wird das Nickelblech aus der Lösung entfernt, so bleibt es mit Sauerstoff beladen: die adsorbierte Lösung kann durch mehrmaliges Waschen im destillierten Wasser, Alkohol und Trocknen des Nickelbleches so gut wie vollständig entfernt werden, aber der Sauerstoff wird durch diese Operationen nicht beeinflusst.

Während also der Sauerstoff im Elektrodenvolumen löslicher als im Wasser und Alkohol ist, so ist das Gemisch des $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ im Wasser löslicher, und nach der Erzeugung des Sauerstoffs kann die Muttersubstanz durch ein für sie charakteristisches Lösungsmittel entfernt werden.

Daß die Sauerstoffmenge im gewaschenen und getrockneten Nickelblech längere Zeit ohne Änderung bleibt, läßt sich besonders gut bei solchen Versuchen verfolgen, bei welchen seine Bildung einen langsamen Vorgang darstellt. Im Gegensatz zu der Behandlung des Nickels in $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen, ist es in $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen der Fall (s. unten).

Es müssen mehrere 10 Minuten-Versuche in solchen Lösungen ausgeführt werden, um das Nickelblech zu passivieren.

Nach jedem Versuch wird das Nickelblech, wie oben beschrieben, gewaschen und getrocknet, und dabei wird sein Sauerstoff nicht entfernt: jeder nachfolgende Versuch zeigt eine solche Auflösungsgeschwindigkeit des Nickels — sie nimmt von Versuch zu Versuch ab —, als ob das Nickelblech aus der flüssigen Phase überhaupt nicht herausgenommen wurde.

Gehen wir aber wieder zur Behandlung des Nickels in $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen über.

Würde der Sauerstoff des Elektrodenvolumens nur in atomistischer Form vorliegen, so könnte man sich, ohne Gleichungen aufzustellen, überzeugen, daß die maximale, stationäre (= von der

Zeit unabhängige) Auflösungsgeschwindigkeit des Nickels in der obigen Lösung gleichzeitig die höchst erreichbare Auflösungsgeschwindigkeit in eben dieser Lösung darstellen würde. Das ist aber nicht der Fall: während die maximale stationäre Auflösungsgeschwindigkeit des Nickels in $\text{CrO}_3 + 0,400 \text{ n. H}_2\text{SO}_4$ den Wert von ca. 47,5 Milligramm pro 10 Minuten und 32 qcm Nickeloberfläche besitzt, so können leicht durch kurze kathodische Aktivierung des Nickelbleches Werte von 66,5 mg erzielt werden: im stationären Zustande häuft sich eine verhältnismäßig hohe O_2 -Menge im Elektrodenvolumen an, was die Löslichkeit der mitreagierenden Bestandteile im Elektrodenvolumen *ceteris paribus* empfindlich herabsetzt.

Zu derselben Kategorie von Erscheinungen gehört weiter die von Sackur beschriebene Knallgaskatalyse durch Platin (Nernst-Sackur'sches Phänomen). Wir sahen oben, daß es Sackur unverständlich schien, warum eine Vorbeladung des Platins mit Sauerstoff die Katalyse vergiftet, während eine Vorbeladung mit Wasserstoff für die Katalyse günstig ist.

Diese Erscheinung deckt sich aber befriedigend mit der anderweitig erkannten Tatsache, daß Wasserstoff im Platin weitgehender als Sauerstoff dissociiert ist. Im Falle der Vorbeladung mit Sauerstoff handelt es sich somit um eine große Ballastkonzentration (O_2).

Aus den Versuchen von Sackur läßt sich aber anderseits erkennen, daß auch der Wasserstoff zum Teil in Form des Ballastes vorliegen kann. Diese Versuche zeigen nämlich, daß bei Beginn der kathodischen Polarisation des Pt-Blechtes seine katalytische Kraft am stärksten ist, und nur langsam wird der stationäre Zustand erreicht. Sogar die Umschaltung des katalytisch wirkenden Pt-Blechtes von kathodischer zur anodischen Polarisation erhöht anfänglich seine katalytische Kraft.

Auch die kompliziertesten Erscheinungen der Vorgeschichte einer Elektrode bei den Versuchen von Haber und Ruß über Reduktion organischer Depolarisatoren lassen sich als Ballasteffekte erkennen.

Nach Haber und Ruß ist dabei die Polarisation bei einer bestimmten Stromdichte am kleinsten, wenn man zu dieser Stromdichte von Gebieten höherer Stromdichten zurückkommt (s. oben

die Zitate aus der Arbeit von Ruß). Es genügt weiter nach Ruß eine kurze Unterbrechung des Stromes, um den hoch aktiven Zustand der Elektrode zu vernichten.

Man berücksichtige, daß bei höheren Stromdichten im Elektrodenvolumen eine höhere Konzentration in Bezug auf atomistischen Wasserstoff herrscht, als es im Falle von kleinen Stromdichten der Fall ist; und nach dem Verdrängungsprinzip besteht es umgekehrt mit der Konzentration des Ballastes ($= \text{H}_2$).

Geht man von einer kleinen Stromdichte zu einer größeren über, so wird nach und nach der H_2 aus dem Elektrodenvolumen verdrängt; das geschieht aber langsam, weil infolge der Anwesenheit des Ballastes H_2 die Konzentration des organischen Depolarisators im Elektrodenvolumen klein ist, folglich wird auch seine Reduktionsgeschwindigkeit durch den atomistischen Wasserstoff klein sein. Um den atomistischen Wasserstoff konkurrieren beständig zwei Vorgänge: Reduktion des Depolarisators und der Vorgang $2\text{H} = \text{H}_2$. H_2 wird also zum Teil nachgebildet, jedoch in kleinerem Maße, als er verdrängt wird, durch die mit dem Strome wachsende Konzentration des atomistischen Wasserstoffs. Man überlege sich weiter, daß bei vorangegangener kleiner Stromdichte der H_2 zum Teil das Innere der Platinelektrode sättigte; beim Übergang zur höheren Stromdichte steht somit anfänglich das Elektrodenvolumen unter höherem äußeren Druck von H_2 als es ihm im nachher sich einstellenden stationären Zustande der höheren Stromdichte entspricht.

Weiter lehrt die Vorstellung vom Ballaste, daß etwa bei der Auflösung von Nickel in Säurelösungen bei Gegenwart von Oxydationsmitteln zwei Zustände von 100 % iger (d. h. vollständiger) Passivität bei gleicher Säurekonzentration existieren können: einmal ist die Konzentration des Oxydationsmittels in der flüssigen Phase hoch; und im zweiten Falle ist sie klein, aber dafür besitzt die flüssige Phase einen Giftzusatz, welcher, im Elektrodenvolumen adsorbiert, dort die Rolle eines Ballastes spielt.

Ganz analog dazu können die zwei verschiedenen Passivitätszustände folgendermaßen geartet sein: Einmal besitzt das Elektrodenvolumen eine hohe Konzentration des atomistischen und eine kleine des molekularen Sauerstoffs, entsprechend einer hohen Kon-

zentration der flüssigen Phase in Bezug auf Oxydationsmittel, welche somit rasch den atomistischen Sauerstoff nachliefert, und einer kleinen Säurekonzentration, sodaß die Entfernung des atomistischen Sauerstoffs (z. B.: $\text{Ni} + \text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{++} + \text{H}_2\text{O}$) nicht schnell gehen kann; in diesem Falle hat das Elektrodenvolumen solche Eigenschaften, als ob es unter großem Drucke vom atomistischen Sauerstoff stehen würde, und es kann sich dort keine große Ballastkonzentration (O_2) nach dem Verdrängungsprinzip ausbilden.

Im zweiten Falle kann die Behandlung des Nickels in einer Lösung von hoher Säure und kleiner Konzentration des Oxydationsmittels zur vollständigen Passivierung führen, infolge von langsamer Ausbildung einer hohen Konzentration des Ballastes.

Diese Beispiele zeigen, in welchem großem Umfange die katalytische Wirkung eines festen Stoffes auf eine Reaktion, z. B. auf Vereinigung von Knallgas, nicht nur von der relativen Löslichkeit der Reaktionsbestandteile im Elektrodenvolumen, von seiner Summenkonstante aller Konzentrationen und von dem Geschwindigkeitskoeffizienten der eigentlichen Reaktion, sondern auch von der Dissoziation der adsorbierten Stoffe im Elektrodenvolumen abhängt.

Diese Faktoren gewinnen an Interesse, wenn man sich Klarheit verschafft, wie oft man es mit solchen Wirkungen der festen Stoffe zu tun hat.

Der Docht einer Stearinkerze spielt z. B. die Rolle des Platins bei der Knallgaskatalyse; die Entzündungstemperatur von Holzkohle ist tiefer, als diejenige von Steinkohle; und ein Stückchen verkäuflichen Würfelzuckers, welches in der Flamme eines Streichholzes schmilzt, ohne sich anzuzünden, brennt intensiv, wenn man vor dem Anzünden an der bereits geschmolzenen Stelle etwas Zigarrenasche kleben läßt. Es sind eben die Eigenschaften des Elektrodenvolumens der Zigarrenasche, welche zu der intensiven katalytischen Wirkung führen.

Schließlich sollen in Ergänzung der am Anfang dieses Kapitels beschriebenen acht Vorgänge, welche sich nur mit Hilfe des Verdrängungsprinzips einheitlich darstellen lassen, weitere Vorgänge, welche uns noch mehr zwingen, dieses Prinzip anzunehmen, auf-

gezählt werden. Dieselben sind oben bereits besprochen worden, und deswegen sollen sie nur kurz aufgezählt werden. Die allgemein bekannten Erscheinungen auf dem Gebiete der Passivität der Metalle, die rein chemischen, sowie die anodischen und kathodischen Passivitätserscheinungen sind hier nicht mitinbegriffen.

9. Vergiftung des Vorganges $\text{S}_2\text{O}_3^{--} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{--}$ an der Anode durch Quecksilbercyanid (Thatcher).

10. Einfluß des Giftzusatzes auf die anodische und kathodische Polarisation der umkehrbaren Elektroden (Le Blanc).

11. Erhöhung der O_2 -Polarisation durch Zusatz kleiner Mengen von HCl zu der H_2SO_4 -Lösung des Elektrolyten (Pfleiderer).

12. Der Befund von J. Tafel und K. Naumann¹⁴⁾: An Bleikathoden bewirken kleine Mengen Kaffein eine geringe Potentialerhöhung und erst größere eine Erniedrigung. Succinimid erzeugt an Quecksilber und Blei zunächst eine Erhöhung.

13. Versuche von Foerster mit Treadwell und W. v. Escher über die kathodischen Vorgänge bei der Elektrolyse gemischter Lösungen von Zink- mit Eisen- resp. Nickel-Sulfat.

14. Die Erhöhung der kathodischen Polarisation bei der H_2 -Abscheidung an einer Palladiumelektrode durch Zusatz von Zinksalz zum Elektrolyten (Reichinstein).

Bei den zwei letzten Fällen besteht die Rolle des Zinkes in der Verminderung der Geschwindigkeit des Kompensationsvorganges. Diese Geschwindigkeitsverminderung muß nicht in der Verkleinerung des Geschwindigkeitskoeffizienten, sondern in der Verminderung der reagierenden aktiven Massen erblickt werden.

15. Die Erhöhung der anodischen Polarisation durch Zusatz eines edleren Metalles zur Anode (Reichinstein und Bürger).

16. Die Hysteresis-Erscheinungen bei der HCl -Elektrolyse stellen Passivitäts-Fälle (Luther-Brislee) dar, bei welchen die zu hoch gewordene Konzentration des atomistischen Sauerstoffs, sowie von O_2 , die HCl -Konzentration des Elektrodenvolumens und somit die Reaktionsgeschwindigkeit ($2\text{Cl}^- + \text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$) herabsetzt.

¹⁴⁾ J. Tafel und K. Naumann, Z. f. physik. Chemie, **50** (1905), 713.

17. Hysteresis-Erscheinungen bei Reduktion von organischen Depolarisatoren an der Kathode (Haber und Ruß, s. oben).

18. Hysteresis-Erscheinungen bei anodischer Behandlung von Legierungen (Reichinstein und Bürger, s. oben).

19. Das Nernst-Sackur'sche Phänomen (s. oben).

20. Das Sackur-Alvares'sche Phänomen stellt einen Passivitäts-Fall dar, bei welchem die wachsende Säure-Konzentration des Elektrolyten die Konzentrationen anderer Reaktionsteilnehmer ($\text{Fe} + \text{O} + 2\text{H}'$) im Elektrodenvolumen, und somit die Reaktionsgeschwindigkeit, herabsetzt.

Die obigen Fälle erschöpfen aber keineswegs die Tragweite des Verdrängungsprinzips. Um nur noch auf ein großes Gebiet hinzuweisen, will ich kurz einiges über das Rosten des Eisens sagen:

Es kann nachgewiesen werden, daß die Hauptetappen dieses Vorganges sich im Elektrodenvolumen des Eisens abspielen, und zwar ist dabei der Hauptvorgang derselbe, wie bei der anodischen Auflösung eines Metalles, oder wie bei der freiwilligen Auflösung eines Metalles in einer Säurelösung bei Gegenwart eines Oxydationsmittels.

Dieser Hauptvorgang ist nämlich in den zwei letzten Fällen, wie die Passivitätserscheinungen lehren, eine Reaktion zwischen folgenden Bestandteilen des Adsorptionsvolumens:



Daß es sich beim Rosten um primäre Bildung von Fe''' -Ionen handelt, dafür bürgt die Tatsache, daß bei Verkleinerung der H' -Ionen-Konzentration der flüssigen Phase, in welcher sich das Eisen befindet, die Geschwindigkeit des Rostvorganges herabgesetzt wird; und in einer alkalischen Lösung kommt der Rostvorgang so gut wie zum Stillstand.

Danach besteht die Bildung des eigentlichen Rostes in der Ausfällung der primär gebildeten Fe''' -Ionen durch die OH' -Ionen der flüssigen Phase, wenn das Löslichkeitsprodukt

$$(\text{Fe}''') \times (\text{OH}')^3 = K$$

überschritten wird.

Wichtig ist es für die Technik, daß auf diese Weise auch das Eisen, welches einem Gasraume von lufthaltigem Wasserdampf exponiert ist, vom Rosten geschützt werden kann, wenn im Gasraume sich auch kleine Mengen von flüchtigen Basen vorfinden.¹⁵⁾

Ist diese Darstellung des Rostvorganges richtig, so muß sich dieser Vorgang analog der Auflösung eines Metalles durch Giftzusatz zu der flüssigen Phase vergiften lassen, was auch bewiesen wurde.¹⁶⁾

¹⁵⁾ Reichinstein, Schweizerisches Patent Nr. 73 197.

¹⁶⁾ Reichinstein, Schweizerisches Patent Nr. 72 490.

Kapitel 5.

Die Gleichungen der Verdrängungstheorie.

Die rein chemischen Systeme.

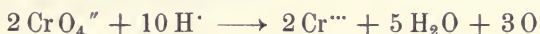
Die Auflösung eines Metalles, z. B. eines Nickelbleches, in einer wässrigen Lösung eines Oxydationsmittels bei Gegenwart von einer beträchtlichen H^+ -Ionen-Konzentration kann man sich durch folgende Vorgänge vergegenwärtigen (vgl. Kapitel 4, S. 54):

1. Adsorption der Bestandteile der flüssigen Phase (hauptsächlich Oxydationsmittel und H^+ -Ionen) durch die Ni-Oberfläche. Dieser Vorgang möge bei allen untersuchten Fällen als praktisch unendlich schnell verlaufend gedacht werden.

2. Zerfall des adsorbierten Oxydationsmittels im Elektroden-volumen, was im Falle von H_2O_2 nach der Reaktion:



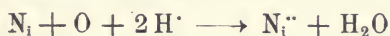
und im Falle von Chromsäure:



geschieht.

3. Assoziation des atomistischen Sauerstoffes im Elektroden-volumen: $2 O \longrightarrow O_2$. Ein Teil des assoziierten Sauerstoffes verbleibt im Elektrodenvolumen, bildet dort den Ballast, weil er an der eigentlichen Reaktion der Ni-Auflösung (Vorgang 4) keinen Anteil nimmt, während ein anderer Teil von O_2 in die Luft entweicht.

4. Die eigentliche Auflösungsreaktion des Nickels:



Wie oben bereits angedeutet wurde, lassen sich die im Elektrodenvolumen adsorbierten Bestandteile der flüssigen Phase von

den dort durch dieselben erzeugten Reaktionsprodukten (O und O₂) leicht trennen: das gelingt mit einem solchen Lösungsmittel, in welchem die Bestandteile der flüssigen Phase löslicher sind, als ihre Reaktionsprodukte. Wird z. B. das Nickelblech aus der flüssigen Phase entfernt, mit destilliertem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet, so enthält es nur noch O und O₂.

Wahrscheinlich sind diese Reaktionsprodukte im Elektroden-
volumen auch löslicher als das Oxydationsmittel und die H⁺-Ionen.

Im Folgenden bedeuten:

- x₁ die Konzentration des atomistischen Sauerstoffes im Elektroden-
volumen,
- x₂ die Konzentration von O₂ im Elektrodenvolumen (= Ballast),
- y die Konzentration der Metallatome im Elektrodenvolumen,
- z die Konzentration der flüssigen Phase (= Versuchslösung)
in Bezug auf das Oxydationsmittel,
- z₁ die Konzentration des Oxydationsmittels im Elektrodenvolumen,
wo dasselbe sich gemäß dem Vorgange 1 ausbildet,

$\frac{dx_1}{dt}$ die Geschwindigkeit, mit welcher die Konzentration des
atomistischen Sauerstoffs im Elektrodenvolumen des Nickels
nach seiner Berührung mit der flüssigen Phase zu- resp. ab-
nimmt.

Im stationären Zustande der Nickelauflösung ist $\frac{dx_1}{dt} = 0$, v,

v₁, v₂, v₃ momentane Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten, v_s
die stationäre, von der Zeit unabhängige Auflösungsgeschwindig-
keit eines Metalles, k, k₁, k₂, k₃, k₄, weiter α, β, γ, δ — Koeffi-
zienten; a, b — Konstanten.

Das Endziel der Erforschung eines Falles ist, die Beziehung:

$$v_s = f(z)$$

zu ermitteln.

In Abhängigkeit davon, ob die Reaktion 2 praktisch unend-
lich schnell oder langsam erfolgt, lassen sich alle vorkommenden
Fälle in zwei große Klassen verteilen (A und B).

Bei allen unten folgenden Ableitungen wurde angenommen,
daß, solange ein Versuch im Gange ist, z praktisch konstant bleibt,

daß weiter während eines Versuches keine Verarmungserscheinungen des Oxydationsmittels, sowie der H^+ -Ionen stattfinden, d. h. daß immer an der Metalloberfläche dieselben Konzentrationen der flüssigen Phase herrschen, welche sich in der Mitte der Lösung befinden, was experimentell durch starke Rührung erzielt wird.

Um die verschiedenen Vorgänge präzise zu formulieren, muß man sich weiter irgend eine Annahme über die relativen Löslichkeiten der Bestandteile der flüssigen Phase im Elektrodenvolumen bilden. Am zweckmäßigsten ist, anzunehmen, daß H_2O , H^+ -Ionen, das Oxydationsmittel etc. sich durch große relative Löslichkeiten im Elektrodenvolumen auszeichnen, dagegen der atomistische Sauerstoff der Molekulare und die Atome des eigentlichen Metalles dort relativ wenig löslich sind. Die Konzentrationen der H^+ -Ionen und des Oxydationsmittels lassen sich nach dieser Annahme im Elektrodenvolumen nur mit den entsprechenden Konzentrationen in der flüssigen Phase ändern; d. h. eine Änderung von x_1 oder x_2 ist ceteris paribus praktisch ohne Einfluß z. B. (nach dem Verdrängungsprinzip) auf z_1 , während eine Änderung von x_2 empfindlich ceteris paribus x_1 und y verändert.

Ändert man nun von Versuch zu Versuch z so, daß die Konzentration der flüssigen Phase in Bezug auf die H^+ -Ionen während der ganzen Versuchsreihe konstant bleibt, so läßt sich die Konzentration der H^+ -Ionen des Elektrodenvolumens als stets konstant bleibende Ballastkonzentration auffassen, während z_1 nur innerhalb eines Versuches praktisch konstant bleibt.

Bei der Formulierung des Vorganges 4, sowie der Summenkonstante des Verdrängungsprinzips (s. unten) befindet sich die H^+ -Ionenkonzentration als unveränderliche Größe in den entsprechenden Konstanten.

Klasse A. Die Reaktion 2 erfolgt praktisch unendlich schnell, d. h. x_1 und z befinden sich immer im Gleichgewicht.

Fall 1. Voraussetzungen: Die Löslichkeit von O_2 im Elektrodenvolumen möge sehr klein und deswegen zu vernachlässigen sein: Die veränderliche aktive Masse des Elektrodenvolumens ist jetzt.

praktisch durch x_1 und y gegeben. Weiter möge gelten: $x_1 = kz$.

Diese letzte Voraussetzung kann sich begreiflicherweise nur auf den Anfang der Kurve $x_1 = f(z)$ beziehen; a priori kann man nicht sagen, wie weit diese Beziehung Gültigkeit haben kann.

Aus diesen Voraussetzungen folgt:

$$v = v_s$$

$\frac{dx_1}{dt} = 0$, solange z nicht geändert wird. Die Anwendung der Beziehungen der chemischen Kinetik auf den Vorgang 4 ergibt:

$$v_s = k_1 x_1 y$$

Und nach dem Verdrängungsprinzip ist

$$x_1 + y = a$$

Diese beiden Gleichungen liefern:

$$v_s = k_1 a x_1 - k_1 x_1^2$$

oder:

$$v_s = k_2 a z - k_2 z^2$$

Fall 2. Voraussetzungen: $x_2 = 0$, aber $x_1 = kz^p$, wo p einen Bruch darstellt.

Jetzt ist:

$$v_s = v = k_1 a x_1 - k_1 x_1^2 = k_2 a z^p - k_2 z^{2p}.$$

Fall 3. Voraussetzungen: $x_2 > 0$, aber immer konstant. Weiter möge gelten: $x_1 = kz$.

Dann ist:

$$y + x_1 + x_2 = a$$

$$y + x_1 = a - x_2 = b$$

und

$$v_s = k_2 bz - k_2 z^2.$$

Die Formulierung eines allgemeineren Falles stellt sich folgendermaßen heraus.

Nach dem Verdrängungsprinzip ist:

$$z_1 + x_1 + x_2 + y = a$$

Nach dem Eintauchen eines frischen Nickelbleches in die flüssige Phase stellt sich sofort im Elektrodenvolumen das Gleichgewicht zwischen z_1 und x_1 ein, und es gilt im einfachsten Falle:

$x_1 = k_1 z_1$, während x_2 langsam anwächst, was zeitlich zu einem Fallen von z_1 , x_1 und y , folglich auch zum Fallen der Auflösungsgeschwindigkeit des Nickels führt. Dagegen ist x_2 im stationären Zustande konstant. Möge es sich z. B. dabei im Gleichgewichte mit x_1 befinden, dann gilt:

$$x_2 = k_2 x_1^2 = k_3 z_1^2$$

Die chemisch-kinetische Formulierung des Vorganges 4 liefert für den stationären Zustand:

$$v_s = k_4 x_1 y = k_4 x_1 (a - z_1 - x_1 - x_2)$$

$$v_s = k_4 a k_1 z_1 - k_4 k_1 (k_1 + 1) z_1^2 - k_4 k_1 k_3 z_1^3.$$

Lassen nun die Erfahrungsbedingungen die Beschränkung auf den Anfang der Kurve zu, welche durch die Funktion $z_1 = f(z)$ gegeben ist, so kann die stationäre Auflösungsgeschwindigkeit des Nickels verhältnismäßig einfach geschrieben werden:

$$v_s = \alpha z - \beta z^2 - \gamma z^3$$

Vernachlässigt man das Glied γz^3 , wenn es relativ sehr klein ist,¹⁷⁾ so kommt man zu einer einfachen Parabel von der Form

$$v_s = \alpha z - \beta z^2$$

Die Erfahrungsbedingungen können es aber verlangen, daß die Adsorptionsbedingungen $z_1 = f(z)$ streng in die Gleichung der Auflösungsgeschwindigkeit des Nickels eingeführt werden soll.

Gilt die Adsorptionsgleichung (s. voriges Kapitel):

$$z_1 = a (1 - e^{-kz})$$

so gelangen wir zu einer komplizierten Beziehung von der Form:

$$v_s = \alpha (1 - e^{-kz}) - \beta (1 - e^{-kz})^2 - \gamma (1 - e^{-kz})^3$$

Dazu ist noch zu bemerken, daß diese Beziehung in einem speziellen Falle sich noch komplizierter gestalten kann, weil z_1 in empfindlicher Weise nicht nur von z , sondern auch von anderen Bestandteilen der benachbarten flüssigen Phase abhängen kann (s. darüber voriges Kapitel).

¹⁷⁾ Versuche haben diese Beziehungen, und somit auch das Verdrängungsprinzip, quantitativ bestätigt: Reichinstein, Zeit. f. Elektrochemie, 21 (1915), 360.

Klasse B. Die Reaktion 2 verläuft langsam.

Fall 1. Bedingungen: Die Löslichkeit vom gemäß der Reaktion 3 gebildeten O_2 im Elektrodenvolumen ist praktisch gleich Null ($x_2 = 0$), aber die Geschwindigkeit der Reaktion 3 ist von derselben Größenordnung wie diejenige der Reaktion 2, d. h. der gebildete O_2 entweicht langsam in die Luft.

Bezeichnen wir die Geschwindigkeiten der Reaktionen 2 und 3 mit v_1 und v_2 , dann gilt dafür

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 z_1 \\ v_2 &= k_2 x_1^2 \end{aligned}$$

Nach dem Eintauchen des Nickelbleches in die flüssige Phase häuft sich im Elektrodenvolumen der atomistische Sauerstoff langsam an. Die Geschwindigkeit seiner Anhäufung läßt sich als Differenz der Geschwindigkeit, mit welcher er geliefert wird (v_1), und derjenigen, mit welcher er verschwindet, darstellen:

$$\frac{dx_1}{dt} = v_1 - v_2 - v_3$$

wo v_3 die Geschwindigkeit darstellt, mit welcher der atomistische Sauerstoff nach dem Vorgange 4 verschwindet.

Somit ist: $z_1 + x_1 + y = a$, und

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 z_1 - k_2 x_1^2 - k_3 a x_1 + k_3 x_1^2 + k_3 x_1 z_1$$

Im stationären Zustande der Nickelauflösung ist weiter

$$\frac{dx_1}{dt} = 0$$

Der stationäre Zustand kann jetzt durch zwei Gleichungen formuliert werden:

$$\begin{aligned} k_3 x_1 z_1 + k_1 z_1 - k_2 x_1^2 - k_3 a x_1 + k_3 x_1^2 &= 0. \\ v_3 &= k_3 a x_1 - k_3 x_1^2 - k_3 x_1 z_1 \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen folgt:

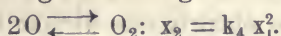
$$v_3 = k_3 a \left(\frac{A}{2} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4} - B z_1} \right) - k_3 \left(\frac{A}{2} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4} - B z_1} \right)^2$$

wo

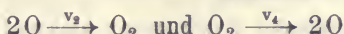
$$A = \frac{k_3 (a - z_1)}{k_3 - k_2} \quad \text{und} \quad B = \frac{k_1}{k_3 - k_2}$$

Jetzt handelt es sich nur noch darum, wie sich experimentell die Beziehung $z_1 = f(z)$ gestalten wird; bei ihrer Kenntnis kann auch die Beziehung $v_3 = F(z)$ ermittelt werden.

Fall 2. Bedingungen: Ein Teil vom gemäß der Reaktion 3 gebildeten O_2 findet im Elektrodenvolumen Platz, ein anderer Teil entweicht in die Luft. Im stationären Zustande befindet sich weiter x_1 und x_2 im Gleichgewicht gemäß der Reaktion:



Formulieren wir die Geschwindigkeiten der Vorgänge



durch die Beziehungen:

$$v_2 = k_{10} x_1^2$$

und

$$v_4 = k_{20} v_2,$$

berücksichtigen wir weiter die Gleichungen des Verdrängungsprinzips und der Geschwindigkeit (v_3) des Vorganges 4:

$$z_1 + x_1 + x_2 + y = a$$

und

$$v_3 = k_3 x_1 y$$

so läßt sich die Anhäufungsgeschwindigkeit des atomistischen Sauerstoffs im Elektrodenvolumen folgendermaßen darstellen:

$$\frac{dx_1}{dt} = v_1 - v_2 - v_4 - v_3$$

Hier bedeutet v_1 die Geschwindigkeit des Vorganges 2.

Es folgt:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 z_1 - k_{10} x_1^2 + k_{20} x_2 - k_3 x_1 (a - z_1 - x_1 - x_2)$$

Im Grenzfalle: $\frac{dx_1}{dt} = 0$ gilt die Voraussetzung: $x_2 = k_4 x_1^2$.

Aus diesen Gleichungen läßt sich $x_1 = f(t)$ berechnen bei der Bedingung, daß während des Versuches z_1 praktisch konstant bleibt, d. h. wenn das Oxydationsmittel sich durch große Löslichkeit im Elektrodenvolumen auszeichnet, sodaß durch eine Änderung von x_1 oder x_2 seine Konzentration prozentuell so gut wie keine Änderung erleidet.

Für den stationären Zustand gelten die Gleichungen:

$$v_2 - v_4 = 0$$

$$v_3 = k_3 x_1 y$$

Sie ergeben:

$$k_1 z_1 - k_3 a x_1 + k_3 z_1 x_1 + k_3 x_1^2 + k_3 k_4 x_1^3 = 0$$

und

$$v_3 = k_3 a x_1 - k_3 z_1 x_1 - k_3 x_1^2 - k_3 k_4 x_1^3.$$

Die Theorie der vom elektrischen Strome bevorzugten Systeme.

Im Folgenden bedeuten:

- E die elektromotorische Kraft einer elektrolytischen Zelle,
- R die Gaskonstante,
- F 96580 Coulombs,
- T die absolute Temperatur,
- p eine konstante Wasserstoff- resp. Sauerstoff-Konzentration im Gasraume,
- z eine veränderliche Wasserstoff- resp. Sauerstoff-Konzentration im Gasraume,
- x_1 die Konzentration des atomistischen Wasserstoffes (resp. Sauerstoffes) im Elektrodenvolumen,
- x_2 die Konzentration des molekularen Wasserstoffes (H_2) (resp. Sauerstoffes O_2) im Elektrodenvolumen,
- y die Konzentration der Moleküle des eigentlichen festen Stoffes in seinem Elektrodenvolumen,
- ϑ die Konzentration des Depolarisators in der flüssigen Phase,
- ϑ_1 seine Konzentration im Elektrodenvolumen,
- i die Stromdichte,
- t die Zeit,
- C, A, B, Ko, a Konstanten,
- k, k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 , k_6 , k_7 , weiter g, r, γ , δ Koeffizienten.

Man denke sich die Kathode einer unter Strom stehenden elektrolytischen Zelle elektrolytisch mit einer normalen Pt— H_2 -Elektrode verbunden, welche letztere vom Strome nicht behandelt wird. Dieses System kann nun als eine Konzentrationskette in Bezug auf die Wasserstoff-Konzentration (p) im Gasraume der Meßelektrode Pt— H_2 und auf eine solche gedachte Wasserstoffkonzentration

tration im Gasraume (z), welche mit x_1 der unter Strom stehenden Kathode im Gleichgewicht wäre, gedacht werden. Für diese Konzentrationskette gilt nach Nernst:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{z}{p}$$

Der Transport des elektrischen Stromes an der Kathode vollzieht sich durch das System H/H' (siehe die vorigen Kapitel). Der elektrische Strom verschafft somit dem Elektrodenvolumen der Kathode atomistischen Wasserstoff. Man berücksichtige aber, daß eine direkte, unmittelbare Abhängigkeit der Konzentrationen des atomistischen Wasserstoffs von der elektromotorischen Kraft thermodynamisch nicht gegeben werden kann: eine Konzentrationskette, zusammengestellt aus zwei Silberelektroden, welche in verschiedene Konzentrationen von Ag^+ -Ionen tauchen, liefert uns nach Nernst eine Beziehung zwischen EMK und dem Konzentrationsverhältnis der Silberionen in den flüssigen Phasen und nicht etwa in den Elektrodenvolumina der beiden Elektroden. Ein Giftzusatz zu der flüssigen Phase einer Elektrode läßt das Gleichgewichtspotential der Konzentrationskette, sowie das Konzentrationsverhältnis der Silberionen in den flüssigen Phasen ohne Änderung, verändert aber stark das Konzentrationsverhältnis der Silberionen in den Elektrodenvolumina der Silberelektroden.

In dem oben gegebenen Beispiele kann mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung bei Kenntnis von E und p z gefunden werden. z ist aber eine fiktive Größe: die Elektrolyse kann bei Gegenwart eines Depolarisators so geleitet werden, daß im Gasraume überhaupt kein Wasserstoff auftritt, und selbst, wenn es sich um einen schlechten Depolarisator handelt und zum Teil kathodisch Wasserstoff entwickelt wird, ist z nicht zu identifizieren mit dem Druck des entweichenden Wasserstoffs; der elektrische Strom führt dem Elektrodenvolumen der Kathode atomistischen Wasserstoff zu, der Übergang $2H \rightarrow H_2$ kann aber mit chemischer Trägheit behaftet werden; setzt sich nun der H_2 des Elektrodenvolumens äußerst rasch in Gleichgewicht mit der Gasphase, denkt man sich weiter im Gasraume eine solche Vorrichtung, welche von dort rasch den entweichenden Wasserstoff herauspumpt, so kann es vorkommen,

daß x_1 hoch ist, während die Konzentration des Wasserstoffes im Gasraume sehr klein ist; mit dieser letzteren ist z also nicht zu identifizieren.

Dagegen kann eine Adsorptionsabhängigkeit zwischen den gedachten Konzentrationen des Wasserstoffs im Gasraume (z) und im Elektrodenvolumen (x_2) festgestellt werden. Weil aber im Gleichgewichtszustande die Funktion: $x_2 = f(x_1)$ bekannt ist, so kann auch die Funktion:

$$z = F(x_1)$$

ermittelt werden.

Die Nernst'sche Gleichung bekommt jetzt die Form:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln [F(x_1)] - \text{konst.}$$

Weil nun x_1 durch das Faraday'sche Gesetz und die entsprechenden Beziehungen der chemischen Kinetik bedingt ist, so führt diese Form der Nernst'schen Gleichung zur Lösung verschiedener Fälle der galvanischen Polarisierung. **Das Problem der galvanischen Polarisierung stellt sich somit als ein Adsorptionsproblem heraus.**

Die Bestimmung der Funktion:

$$z = F(x_1).$$

Ein Metallblech befinde sich im Gasraume. Das vom Metallbleche adsorbierte Gas möge im Elektrodenvolumen keine Dissoziation, sowie keine Polymerisation erleiden. Dann läßt sich leicht (s. oben) die Konzentration des Gases im Elektrodenvolumen (x) in Abhängigkeit von z bringen.

Setzt man nämlich

$$\frac{dx}{dz} = k(a - x)$$

so bekommt man:

$$x = a(1 - e^{-kz})$$

oder

$$z = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}$$

Komplizierter stellt sich das Problem heraus, wenn, wie es im Falle des Wasserstoffes ist, das Gas im Elektrodenvolumen dissociert, z. B. nach dem Schema $H_2 = 2H$.

Es gilt jetzt:

$$\frac{dx_2}{dz} = ky,$$

und

$$x_1 + x_2 + y = a$$

Befindet sich im Elektrodenvolumen der molekulare Wasserstoff im Gleichgewichte mit dem atomistischen Wasserstoff, dann ist

$$x_1^2 = k_1 x_2$$

Es folgt:

$$\frac{dx_2}{dz} = k (a - x_2 - \sqrt{k_1 x_2})$$

$$\frac{dx_2}{a - x_2 - \sqrt{k_1 x_2}} = dz \cdot k$$

$$kz + C = \int \frac{dx_2}{a - x_2 - \sqrt{k_1 x_2}}$$

wo C die Integrationskonstante darstellt. Setzt man weiter

$$\sqrt{x_2} = u$$

so bekommt man:

$$kz + C = \int \frac{2u du}{a - u^2 - \sqrt{k_1} \cdot u} = -2 \int \frac{u du}{(u - \alpha)(u - \beta)}$$

wo

$$\alpha, \beta = -\frac{\sqrt{k_1}}{2} \pm \sqrt{\frac{k_1}{4} + a}$$

Es folgt:

$$kz + C = -2 \left[\frac{\alpha}{\alpha - \beta} \ln(u - \alpha) + \frac{\beta}{\beta - \alpha} \ln(u - \beta) \right]$$

Setzt man:

$$\frac{\sqrt{k_1}}{2} = g; \quad \sqrt{\frac{k_1}{4} + a} = r; \quad \frac{\alpha}{\alpha - \beta} = \frac{r - g}{2r}; \quad \frac{\beta}{\beta - \alpha} = \frac{r + g}{2r}$$

so folgt:

$$kz + C = -\ln \left\{ \left[u - (r - g) \right]^{\frac{r-g}{r}} \cdot \left[u + r + g \right]^{\frac{r+g}{r}} \right\}$$

Ist $z = 0$, so ist auch $u = 0$. Daraus resultiert ein folgender Wert für die Integrationskonstante:

$$C = - \ln \left\{ \left[g - r \right]^{\frac{r-g}{r}} \cdot \left[r + g \right]^{\frac{r+g}{r}} \right\}$$

Durch Reihenentwicklung bei Beschränkung auf die dritte Potenz von u erhält man schließlich:

$$kz = \ln \frac{1}{1 - k_1 a x_1^2 - \frac{5 r^2 g + 5 g^3}{3 k_1^{3/2} \cdot r^2 (g-r)^2 (g+r)^2} x_1^3}$$

oder:

$$z = \frac{1}{k} \ln \frac{k_1 a}{k_1 a - x_1^2 - \gamma x_1^3}$$

Elektrolitische H_2 -Entwicklung an der Kathode.

Wird einer in Bezug auf Wasserstoff leeren Kathode ein kathodischer Stromstoß erteilt, so vollzieht sich im Elektroden-
volumen der elektrische Vorgang:



und die Konzentration des atomistischen Wasserstoffs im Elektroden-
volumen steigt. Falls die Löslichkeit des atomistischen Wasserstoffs im Innern der Metallkathode vernachlässigend klein ist, und falls die Kathode kein Oxydationsmittel enthält, welches den atomistischen Wasserstoff verzehren könnte, so kann immerhin ein mit chemischer Trägheit behafteter Kompensationsvorgang in dem Übergange des atomistischen Wasserstoffs in den molekularen erblickt werden:



Formuliert man seine Geschwindigkeit (v_1) gemäß dem Massen-
wirkungsgesetz: $v_1 = k_2 x_1^2$, so läßt sich die Anhäufungsgeschwin-
digkeit des atomistischen Wasserstoffs im Elektroden-
volumen als eine Differenz der Geschwindigkeit (v_2), mit welcher der
atomistische Wasserstoff vom elektrischen Strom nach dem
Faraday'schen Gesetz geliefert wird, und v_1 :

$$\frac{dx_1}{dt} = v_2 - v_1 = k_3 i - k_2 x_1^2$$

Im stationären Zustande ist

$$\frac{dx_1}{dt} = 0$$

und

$$x_1 = \sqrt{\frac{k_3}{k_2}} i$$

Durch Kombination dieser Beziehung mit $z = F(x_1)$ erhält man:

$$z = \frac{1}{k} \ln \frac{k_1 a}{k_1 a - \frac{k_3}{k_2} i - \gamma \left(\frac{k_3}{k_2} i \right)^{3/2}}$$

was schließlich einen folgenden Ausdruck für $E = f(i)$ liefert:

$$E = \text{konst.} + \frac{RT}{2F} \ln \ln \frac{k_1 a}{k_1 a - \frac{k_3}{k_2} i - \gamma \left(\frac{k_3}{k_2} i \right)^{3/2}}$$

Diese Beziehung des stationären Zustandes gilt selbst im Falle, daß am Anfang der Elektrolyse größere Wasserstoffmengen sich im Innern der Metallkathode auflösten, wie es bei Benutzung einer Palladiumelektrode der Fall ist.

Ein in das Elektrodenvolumen hereinkommender Fremdstoff äußert hier seinen Einfluß insofern, als er, bei gleichem Werte von z , x_1 verkleinert, bei Gegenwart des Fremdstoffes entspricht also einem gegebenen x_1 -Wert, d. h. einer gegebenen Stromdichte höhere z - und E -Werte als bei der Abwesenheit des Fremdstoffes.

Reduktion eines Depolarisators an der Kathode.

Der Kathodenlösung wird ein Depolarisator beigemischt; weil wir nun an der Annahme festhalten, daß der Stromtransport an der Kathode durch primäre Entladung der H -Ionen vor sich geht, so ist es vollständig gleich, ob es sich um einen organischen Depolarisator oder um eine Metallsalzlösung handelt. In beiden Fällen wird die Depolarisation in der chemischen Reduktion des Depolarisators durch den primär gebildeten atomistischen Wasserstoff bestehen.

Der Depolarisationsvorgang ist durch folgende sechs Gleichungen bedingt:

1. $E = \text{konst.} + \frac{RT}{2F} \ln z$
2. $z = \frac{1}{k} \ln \frac{k_1 a}{k_1 a - x_1^2 - \gamma x_1^3}$
3. $\frac{dx_1}{dt} = k_{10} i - k_{11} x_1^n \vartheta_1 - v_1$
4. $x_1 + x_2 + \vartheta_1 + y = a$
5. $\vartheta_1 = f(\vartheta)$
6. $y = F(z, \vartheta)$

Zu der Adsorptionsbeziehung 2 ist zu bemerken, daß dieselbe eigentlich neu abgeleitet werden sollte, weil die Beziehung 2 bei den Bedingungen der Abwesenheit des Depolarisators abgeleitet wurde; man erkennt aber, daß eine Ableitung der Adsorptionsbeziehung bei Berücksichtigung einer gewissen Konzentration des Depolarisators ϑ in der flüssigen Phase zu einer Gleichung vom ähnlichen Charakter, wie die Beziehung 2, führen wird.

In der Beziehung 3 stellt das Glied $k_{10}i$ die Geschwindigkeit dar, mit welcher der atomistische Wasserstoff vom elektrischen Strome geliefert wird, das Glied $k_{11}x_1^n\vartheta_1$ die Geschwindigkeit, mit welcher derselbe durch die chemische Reaktion mit dem Depolarisator verschwindet, und v_1 die Geschwindigkeit, mit welcher der atomistische Wasserstoff auf andere Wege aus dem Elektrodenvolumen verschwindet; z. B. kann der atomistische Wasserstoff sich im Innern der Elektrode zum Teil auflösen, wie es bei einer Palladiumelektrode oder Platinelektrode der Fall ist; der atomistische Wasserstoff kann weiter zum Teil in den molekularen Wasserstoff ($2H \rightarrow H_2$) übergehen; dieser molekulare Wasserstoff H_2 wird die Reduktion nur hemmen, weil er die Rolle des Ballastes im Elektrodenvolumen spielen wird.

Man sieht, daß das Glied v_1 von großem Einfluß auf die zeitliche Änderung der Konzentration des atomistischen Wasserstoffs im Elektrodenvolumen ist; dagegen im stationären Zustande der Elektrolyse bei solchen Fällen, wo es sich um eine quantitative Beteiligung des Depolarisators an der Stromarbeit handelt, d. h. wobei kein H_2 in die Atmosphäre entweicht, ist $v_1 = 0$. Die Versuche von Haber und Ruß zeigen, von welch großem Einfluß

auf den nichtstationären Zustand der Elektrolyse die Vorbehandlung der Elektrode ist, d. h. die zuvor in der Elektrode vorhandene H_2 - und H-Konzentration; und dabei handelte es sich um einen Fall, bei welchem im stationären Zustande der Elektrolyse der Depolarisator mit einer 100 % igen Stromausbeute reduziert wurde (d. h. $v_1 = 0$).

n stellt in der Beziehung 3 die Anzahl Atome Wasserstoff, welche stöchiometrisch in der Reaktion desselben mit dem Depolarisator teilnehmen; $n + 1$ ist somit die Reaktionsordnung.

Schließlich müssen noch zur Lösung des Problems die Adsorptionsbeziehungen 5 und 6 benutzt werden. Hier ist zu bemerken, daß das Problem sich kompliziert gestalten wird, wenn der Depolarisator nach seiner Adsorption im Elektrodenvolumen in mehrere Bestandteile zerfallen (= dissociieren) wird. Die Beziehungen 4 und 5 setzen dagegen voraus, daß es sich hier um einen solchen Depolarisator handelt, welcher im Elektrodenvolumen nicht zerfällt: im Elektrodenvolumen sowie in der flüssigen Phase hat man also mit gleichen Molekülen des Depolarisators zu tun.

Trotzdem tragen diese sechs Gleichungen einen noch zu allgemeinen Charakter; so würde sich z. B. die Beziehung 3 bei ihrer Verknüpfung mit der Beziehung 4 nur dann integrieren lassen, wenn die Stromdichte i innerhalb der Zeit des entsprechenden Versuches konstant bliebe, wenn y , x_1 und x_2 immer in bestimmter Beziehung zueinander stehen würden.

In einem Spezialfalle, bei welchem i keine Funktion von t ist, bei welchem weiter $\frac{dx_1}{dt} = 0$ ist, $v_1 = 0$, x_1 und x_2 sich im Gleichgewichte befinden, und $y = 0$ ist, kann man zu brauchbaren Resultaten gelangen. Die letzte Spezialbedingung $y = 0$ besagt, daß es sich in diesem Spezialfalle um hohe Werte von x_1 , x_2 und ϑ_1 handelt, so daß die Metallatome so gut wie vollständig aus dem Elektrodenvolumen verdrängt sind.

Ist nun gemäß $2H \rightleftharpoons H_2$

$$x_1^2 = k_1 x_2 \text{ und } y = 0$$

so liefert die Beziehung 4:

$$x_1^2 + k_1 x_1 + k_1 \vartheta_1 - k_1 a = 0$$

x_1 ist somit:

$$x_1 = -\frac{k_1}{2} \pm \sqrt{\frac{k_1^2}{4} - k_1 (\vartheta_1 - a)}$$

Weil x_1 nur positiv sein kann, so gilt:

$$x_1 = \sqrt{\frac{k_1^2}{4} + k_1 (a - \vartheta_1)} - \frac{k_1}{2}$$

Durch Vereinigung dieser Gleichung mit der Beziehung 3 bei den Bedingungen, daß $\frac{dx_1}{dt} = 0$ und $n = 1$ ist, erhält man:

$$i = \frac{k_{11}}{k_{10}} \vartheta_1 \left(\sqrt{\frac{k_1^2}{4} + k_1 (a - \vartheta_1)} - \frac{k_1}{2} \right)$$

Ist ceteris paribus $n = 2$, d. h. handelt es sich um die dritte Reaktionsordnung, so erhält man eine folgende Beziehung zwischen i und ϑ_1 :

$$i = \frac{k_{11} k_1^2 + 2 k_1 a k_{11}}{2 k_{10}} \vartheta_1 - \frac{k_1 k_{11}}{k_{10}} \vartheta_1^2 - \frac{k_1 k_{11}}{2 k_{10}} \vartheta_1 \sqrt{k_1^2 + 4 k_1 (a - \vartheta_1)}$$

Auch E als Funktion von i läßt sich leicht bestimmen.

Bei den gemachten Voraussetzungen folgt aus der Beziehung 4:

$$\vartheta_1 = a - x_1 - \frac{x_1^2}{k_1}$$

Durch Vereinigung dieser Gleichung mit der Beziehung 3 bei der Bedingung $\frac{dx_1}{dt} = 0$ bekommt man:

$$k_{10} i = k_{11} x_1^n \left(a - x_1 - \frac{x_1^2}{k_1} \right)$$

oder:

$$\frac{k_{11}}{k_1} x_1^{n+2} + k_{11} x_1^{n+1} - a k_{11} x_1^n + k_{10} i = 0$$

Bei Kenntnis der Reaktionsordnung läßt sich durch Verknüpfung dieser Gleichung mit den Gleichungen 1 und 2 E als Funktion von i bestimmen.

Was die Beziehungen $i = f(\vartheta_1)$ betrifft, so kann dazu noch bemerkt werden, daß in jedem Spezialfalle es festgestellt werden muß, ob der Depolarisator im Elektrodenvolumen stark oder schwach löslich ist. Im letzteren Fall kann man sich mit dem

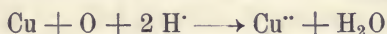
Anfang der Kurve, welche durch $\vartheta_1 = f(\vartheta)$ gegeben ist, begnügen, und ϑ_1 proportional ϑ setzen.

Was die anodische Polarisierung betrifft, so werden ihre Gleichungen im allgemeinen sich wenig von denjenigen der kathodischen Polarisierung unterscheiden, nur kommt dabei der Ausgangsbeziehung der Konzentrationsketten von Nernst der Faktor 4 zu:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{z}{p}$$

weil zur Überführung eines Mols gasförmigen Sauerstoffs in Lösung $4F$ notwendig sind; z und p stellen dabei die entsprechenden Sauerstoffwerte dar. Deswegen soll hier nur der einfachste Fall des Verhaltens eines Metalles an der Anode formuliert werden.

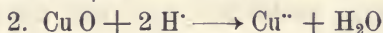
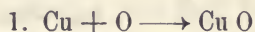
Der Transport des elektrischen Stromes geschieht durch das System O/OH' und somit werden primär nur die OH' -Ionen entladen. Die anodische Auflösung des Metalles erfolgt, infolge der chemischen Reaktion des Sauerstoffs mit den Metallatomen und H' -Ionen des Elektrodenvolumens, nach dem Schema:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion möge nun durch den Ausdruck:

$$k_{11}x_1y$$

gegeben werden. Diese Formulierung der Auflösungsgeschwindigkeit des Metalles setzt voraus, daß es sich entweder um eine große Konzentration der H' -Ionen im Elektrodenvolumen handelt, sodaß ihre Konzentration als eine Konstante zu betrachten ist, oder daß der Auflösungsvorgang sich in zwei Etappen abspielt, z. B. nach dem Schema



und daß der Vorgang 1 der langsamere und der für die Auflösung maßgebende ist.

Die Anhäufungsgeschwindigkeit des atomistischen Sauerstoffs im Elektrodenvolumen nach dem Stromschluß läßt sich nun formulieren:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_{10}i - k_{11} x_1 y - k_{12} x_1^2$$

wo $k_{12} x_1^2$ die Geschwindigkeit des Vorganges $2O \longrightarrow O_2$ ist.

Nach dem Verdrängungsprinzip ist:

$$x_1 + x_2 + y = a$$

Im einfachsten Falle, bei welchem dem molekularen Sauerstoff (O_2) eine vernachlässigend kleine relative Löslichkeit im Elektrodenvolumen zukommt, d. h. $x_2 = 0$, ergibt die Kombination beider Gleichungen:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_{10}i - k_{11} x_1 (a - x_1) - k_{12} x_1^2$$

Die Bedingungen des Eintretens des passiven Zustandes sind durch diese Gleichung vollständig definiert.

Im stationären Zustande der Elektrolyse ist $\frac{dx_1}{dt} = 0$ und es gilt:

$$(k_{11} - k_{12}) x_1^2 - k_{11} a x_1 + k_{10}i = 0$$

Es ergibt sich:

$$x_1 = \frac{k_{11} a}{2(k_{11} - k_{12})} \pm \sqrt{\frac{k_{11}^2 a^2}{4(k_{11} - k_{12})^2} - \frac{k_{10}i}{k_{11} - k_{12}}}$$

Aus den Anfangsbedingungen: $i = 0$, $x_1 = 0$ ersieht man, daß physikalische Bedeutung dem x_1 -Werte mit dem Zeichen — vor der Wurzel zukommt, solange $k_{11} > k_{12}$ ist.

Es ist somit in diesem Falle:

$$x_1 = A - \sqrt{A^2 - Bi},$$

wo

$$A = \frac{k_{11} a}{2(k_{11} - k_{12})} \text{ und } B = \frac{k_{10}i}{k_{11} - k_{12}} \text{ ist,}$$

was schließlich liefert:

$$E = \text{konst.} + \frac{RT}{4F} \ln \ln \frac{k_{11} a}{k_{11} a - [A - \sqrt{A^2 - Bi}]^2 - \gamma [A - \sqrt{A^2 - Bi}]^3}$$

Kapitel 6.

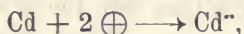
Das Zustandekommen von elektrolytischen Potentialdifferenzen an der Grenze zweier Phasen.

Entnehmen wir der Elektrode

Cd/Lösung von CdSO_4

Strom mit Hilfe einer Cu/CuSO_4 -Elektrode, so konstatieren wir, daß metallisches Kadmium sich unter Aufnahme von positiven Ladungen in Cd^{++} -Ionen umgewandelt hat.

Diese beiden Vorgänge: Entstehung von elektrischer Energie einerseits, und Umwandlung von Kadmium in Cd^{++} -Ionen andererseits, stehen somit in funktioneller Beziehung miteinander; und, weil wir allgemein als nähere Ursache der Entstehung von elektrischer Energie das Auftreten von elektrischen Potentialdifferenzen bezeichnen, so muß notwendigerweise der Vorgang

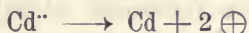


wo \oplus ein positives Elektron bedeutet, sich in funktioneller Beziehung mit der Ausbildung der elektrischen Potentialdifferenz befinden.

Die oben gestellte Aufgabe läßt sich somit auf eine folgende Frage zurückführen:

Wie kann derjenige Vorgang, der sich bei dauerndem Stromdurchgang abspielt, mit der Ausbildung der Potentialdifferenz verknüpft werden, resp. als Ursache des Auftretens der Potentialdifferenz dargestellt werden?

Dem analog konstatieren wir, daß sich der Vorgang



abspielt, wenn wir der Cd/CdSO_4 -Elektrode elektrischen Strom

mit Hilfe der Elektrode $\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$ entnehmen. Daraus folgt, daß der stromliefernde Vorgang



allgemein als die nähere Ursache der Ausbildung einer Potentialdifferenz bei der Berührung von Kadmium mit Wasser bezeichnet werden darf.

Dieser Vorgang stellt aber vorderhand die Bilanz-Reaktion aller derjenigen Vorgänge dar, die sich in der Tat auch abspielen.

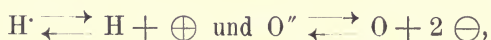
Um zu dem näheren Mechanismus der Entstehung von der EMK zu gelangen, muß man zu den Befunden auf dem Gebiete der galvanischen Polarisation zurückgreifen.

Die Eroberungen auf diesem Gebiete lehren, daß die Bildung der Cd^{++} -Ionen nicht primär, sondern sekundär erfolgt, daß allgemein mit Hilfe der Annahme, daß die Bestandteile des Lösungsmittels allein für den Stromtransport verantwortlich sind, alle Vorgänge der chemischen Polarisation sich eindeutig beschreiben lassen.

Wenn das Lösungsmittel in der flüssigen Phase bewirkt, daß darin aufgelöste Salze, Säuren und Basen dissociieren, so übernimmt es im Adsorptionsvolumen (= Elektrodenvolumen) eine ebenso wichtige Rolle des Stromtransportes von der Elektrode zum Elektrolyten und umgekehrt.

Diese bevorzugte Stellung der Ionen des Lösungsmittels läßt sich weiter in ungezwungener Weise darauf zurückführen, daß nur diesen Ionen im Adsorptionsvolumen die Eigenschaft zukommt, elektronisch zu dissociieren.

Nach dieser Annahme wird bei der Berührung eines festen Stoffes mit einer z. B. wässrigen Lösung für das Adsorptionsvolumen desselben gelten:



wo \oplus und \ominus das positive und negative Elektron darstellen. Diese Gleichgewichtsbeziehungen unterscheiden sich von den gewöhnlichen chemischen Beziehungen nur dadurch, daß diese Vorgänge sehr schnell beiderseitig verlaufen, so daß diese Systeme keine chemisch-kinetische Trägheit besitzen und sich immer im Gleichgewichte befinden.

Wenn also das Lösungsmittel in der flüssigen Phase eine hohe dissociierende Kraft auf darin aufgelöste Fremdstoffe ausübt, so dissociieren seine eigenen Ionen im Adsorptionsvolumen elektronisch.

Es soll nun unter Zuhilfenahme der im Jahre 1890 von Ostwald entdeckten neuen Eigenschaft der Ionen diskutiert werden, wie eine chemische Reaktion im Elektrodenvolumen zur Entstehung einer Potentialdifferenz führen kann.

Im Jahre 1890 hat nämlich Ostwald¹⁾ den Satz ausgesprochen, daß halbdurchlässige Membranen bestimmte Ionen durchlassen können und andere nicht. Die Wichtigkeit dieses Prinzips der „selektiven Ionenpermeabilität“ oder „selektiven Ionenlöslichkeit“ für die Beschreibung aller elektrolytischen Potentialdifferenzen kann nicht hoch genug eingeschätzt werden.

Ein Ion benimmt sich somit osmotisch als Individuum nicht bloß innerhalb eines Lösungsmittels, sondern besitzt seine eigene Löslichkeit und kann aus einem Lösungsmittel in das benachbarte andere Lösungsmittel allein für sich übertreten. Dieses wichtige Prinzip hat bis jetzt so gut wie keine Früchte getragen. Man suchte es hauptsächlich auf dem Gebiete der Elektrobiologie anzuwenden, und man konnte selbst hier einen Erfolg nicht erreichen.

Die Tragweite dieses Prinzips in der Physiologie hat schon Ostwald erkannt (l. c., S. 80):

„Befindet sich auf der einen Seite der Membran ein Salz, dessen positiver Ion nicht durchgehen kann, während das negative kein Hindernis findet, so wird das letztere doch nicht durchgehen, weil sonst eine Scheidung der Elektrizitäten einträte, welche, wie wir oben gesehen haben, nur zu einem bestimmten, sehr geringen Maße möglich ist. Dagegen wird man den Durchgang ermöglichen können, wenn man die Scheidung der Elektrizitäten vermeidet. . . . Man kann also allgemein sagen, daß in dem erörterten Fall der Durchtritt der Ionen möglich sein wird, wenn entweder entgegengesetzt elektrische Ionen in derselben Richtung oder gleich elektrische Ionen in der entgegengesetzten Rich-

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem., 1890, 6, 71.

tung durch die Membran treten können. Auch dieser Fall scheint von physiologischem Interesse zu sein; er zeigt, wie eine Zelle gewisse Stoffe, die sie unter bestimmten Umständen zurückhält, unten anderen Umständen nämlich, wenn sie von einer anderen Flüssigkeit bespült wird, austreten lassen kann. Es dürfte kaum zweifelhaft erscheinen, daß diese Vorgänge beim Stoffwechsel der Zellen eine wichtige Rolle spielen.“

Bevor ich nun zur Anwendung dieser neuen Eigenschaft der Ionen auf die Ereignisse im Adsorptionsvolumen übergehe, will ich noch betonen, daß, wenn Ostwald's Prinzip oft von verschiedenen Autoren als irrtümlich bezeichnet worden ist, es darin liegt, daß dasselbe nicht richtig angewendet wurde.

Man denke sich eine Platinelektrode tauchend in reines Wasser. Um den einfachsten Fall zu nehmen, soll die Löslichkeit der H^+ - und OH^- -Ionen im Adsorptionsvolumen des Platins gleich sein, sodaß nach Ostwald beide Ionenarten gleichzeitig im Adsorptionsvolumen hereinkommen können, ohne daß dabei eine Scheidung der Elektrizitäten entstehe, d. h. ohne daß dabei Potentialdifferenzen entstehen. Um diesen Zustand zu stören, geben wir nun der wässrigen Lösung etwas $FeSO_4$ zu. Auch jetzt sollen die Fe^{++} - und SO_4^{--} -Ionen so ins Adsorptionsvolumen hereinkommen, daß dieser Umstand zum Auftreten von Potentialdifferenzen keineswegs Anlaß gebe.

Im Adsorptionsvolumen spielen sich jetzt folgende Vorgänge ab:



Rechnen wir nun die im Adsorptionsvolumen entstandenen und verschwundenen elektrischen Ladungen zusammen, so ergibt sich, daß dort ein positives Elektron verschwunden, aber dafür aus dem Fe^{++} - ein Fe^{+++} -Ion entstanden ist. Die H^+ -Ionen sind dabei ohne Belang, weil das im Vorgange 1 entstandene H^+ -Ion beim Vorgange 2 wieder verschwindet: seine Konzentration im Adsorptionsvolumen wird durch die Vorgänge 1 und 2 nicht verändert.

Die entstandenen Fe^{+++} -Ionen, weil sie sich zwischen dem Adsorptionsvolumen und der flüssigen Phase teilen müssen, suchen

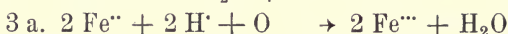
zum Teil das Adsorptionsvolumen zu verlassen, was nach Ostwald zum Auftreten einer Potentialdifferenz führt. Es braucht wiederholter und wiederholter Betonung, daß, vom Standpunkte der bloßen Teilbarkeit eines gelösten Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, zwischen dem Adsorptionsvolumen und einem Lösungsmittel, qualitativ kein Unterschied besteht: wird ein fester Stoff mit einem flüssigen in Berührung gebracht, so spielt sein Adsorptionsvolumen die Rolle einer zweiten flüssigen Phase, welche mit der ersten unmischbar sind. Alle Adsorptionsvorgänge sind gewissermaßen Teilungsvorgänge zwischen der eigentlichen flüssigen Phase und dieser zweiten flüssigen Phase; nur kann in dieser zweiten flüssigen Phase die Gesamtkonzentration aller Stoffe über einen gewissen konstanten Wert nicht hinauswachsen (Verdrängungsprinzip).

Die positiven Ferri-Ionen müßten also zum Teil das Adsorptionsvolumen verlassen; dem gegenüber wirken aber die elektrischen Kräfte; sind die letzteren den osmotischen Kräften gleich geworden, so hört der Übertritt der Fe^{+++} -Ionen auf. Jetzt häufen sich durch die chemische Reaktion die Fe^{+++} -Ionen solange im Adsorptionsvolumen auf, bis die chemische Reaktion zum Stillstand kommt.

Der Sachverhalt wird keine Änderung erhalten, wenn man annehmen wird, daß die im Adsorptionsvolumen verbrauchten Fe^{++} -Ionen sich so aus der flüssigen Phase ersetzen, daß ihre Konzentration dort praktisch konstant bleibt. Sollten nämlich die elektrischen Kräfte die Verteilung der Fe^{+++} -Ionen zwischen Adsorptionsvolumen und flüssige Phase nicht hemmen, so würden praktisch alle Fe^{++} -Ionen in die flüssige Phase übergehen und annähernd so viel Fe^{++} -Ionen im Adsorptionsvolumen ersetzt werden. Die Bilanz dieser Ionen-Verteilung liefert eine Vermehrung der positiven Ladungen in der flüssigen Phase. (Übersichtlicher ist diese Bilanz bei dem unten folgenden Bilde der Ag-Elektrode.) Auch keine Änderung wird weiter dieses Bild erfahren, wenn man annehmen wird, daß nicht die Vorgänge



sondern die Vorgänge



sich im Adsorptionsvolumen abspielen: der Vorgang 1 a läßt OH'-Ionen verschwinden, aber dafür verschwindet im Vorgange 3 a eine äquivalente Menge H'-Ionen, auch in diesem Falle erfahren die H'- und OH'-Ionen-Konzentrationen durch die chemischen Reaktionen keine Änderungen.

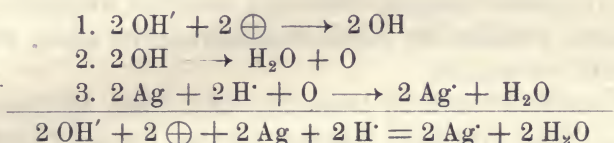
Weiter ist noch zu bemerken, daß die Vorgänge 1 und 1 a unendlich schnell verlaufen, während die Vorgänge 2 und 3 a so verlaufen können — das findet aber nur in Spezialfällen statt, d. h. wenn der Sinn der Reaktion sowie ihre Geschwindigkeit es zulassen — daß dabei keine Scheidung der Elektrizitäten im Sinne von Ostwald auftritt. So verstehen wir z. B. die freiwillige H₂-Entwicklung beim Eintauchen von Zink in wässrige H₂SO₄: es kommen ins Adsorptionsvolumen soviel Äquivalente H'-Ionen, wieviel Zn''-Ionen von dort in die flüssige Phase übergehen. Weiter verstehen wir die freiwillige Auflösung eines Metalles bei Gegenwart eines Oxydationsmittels. Diese Gruppen von freiwilligen chemischen Reaktionen führen nicht zur Entstehung von Potentialdifferenzen, welche diese Reaktionen hemmen würden; die Vorgänge 1 und 1 a sind dabei nicht beteiligt.

Man beachte ferner, daß diese Darstellungsweise es plausibel macht, daß, trotzdem die Anwesenheit der Fe''- und Fe'''-Ionen, also beider Ionenarten zusammen, notwendig ist, um eine eindeutige elektrolytische Potentialdifferenz zu erhalten — das ist eine thermodynamisch feststehende Tatsache — de facto genügt aber bekanntlich das Eintauchen der Platinelektrode in eine chemisch reine Ferrosulfat-Lösung, um eine gut ausgesprochene EMK zu erhalten. Nach der obigen Darstellungsweise entstehen die Fe'''-Ionen im Adsorptionsvolumen durch chemische Reaktion.

Besonders übersichtlich ist die Bilanz der elektrischen Ladungen beim Eintauchen eines Silberbleches in reines Wasser. Auch hier kann man der Einfachheit halber annehmen, daß allein durch Adsorption der H'- und OH'-Ionen keine Potentialdifferenz

auftritt, d. h. daß eine Ionen-Adsorptions-Potentialdifferenz im engeren Sinne des Wortes nur von sehr niedriger Größenordnung möglich ist.

Im Adsorptionsvolumen spielen sich nun folgende Vorgänge ab:



In der Bilanz-Gleichung fehlen die Körper OH und O, weil dieselben in einem Vorgang entstehen und in dem nachfolgenden Vorgang verbraucht werden. Weiter ist zu berücksichtigen, daß die H'- und OH'-Ionen in der Bilanz-Gleichung in äquivalenten Mengen auftreten: durch diese chemischen Reaktionen werden somit die H'- und OH'-Ionen-Konzentrationen des Adsorptionsvolumens nicht geändert.

Diese Vorgänge führen also lediglich zur Entstehung von Ag'-Ionen, welche sich zwischen dem Adsorptionsvolumen und der flüssigen Phase verteilen müssen. Das führt aber nach Ostwald zur Scheidung der Elektrizitäten.

Sind die elektrischen Kräfte den osmotischen gleich geworden, so hört die Diffusion der Ag'-Ionen auf, und ihre Anhäufung im Adsorptionsvolumen bringt die chemische Reaktion zum Stillstand. Damit also die chemische Reaktion dauernd verlaufen kann, muß die elektrostatische Doppelschicht entladen werden.

Man hat oft sein Erstaunen über die Tatsache ausgesprochen, daß im reinen Wasser, welches also so gut wie vollständig von Ag'-Ionen frei ist, eine reine Silberelektrode keineswegs die hohen negativen Potentiale besitzt, welche dem sehr kleinen Gehalt der Lösung an Ag'-Ionen gemäß der Gleichung der Konzentrationsketten von Nernst entsprechen würden. Anderseits erhält man aber diese hohen negativen Potentiale in einer wässrigen Lösung eines Fällungsmittels der Ag'-Ionen, z. B. in einer KCl-Lösung.

Die oben beschriebene Auffassung erklärt dieses Verhalten ohne weiteres:

Die Ag^+ -Ionen entstehen im Adsorptionsvolumen durch die Reaktion und treten zum Teil in die flüssige Phase über.

Wird nun zu der flüssigen Phase ein Fällungsmittel der Ag^+ -Ionen hinzugegeben, so wird dort ein Teil der Ag^+ -Ionen gebunden, wodurch neue Ag^+ -Ionen in die flüssige Phase aus dem Adsorptionsvolumen übertreten müssen, was einen weiteren Verlauf der oben angegebenen Reaktion im Adsorptionsvolumen im Sinne von links nach rechts verursacht.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß, wenn ein Metall zwei Ionenarten bildet, diejenige Ionenart für das Potential maßgebend ist, welche schneller mit dem System H/H^+ resp. O/OH^+ sich ins Gleichgewicht setzt. Nur auf diese Weise kann es verstanden werden, daß wir gute Gleichgewichtspotentiale des Kupfers in wässrigen Cu^{++} -Lösungen messen können, in welchen auch Cupro-Ionen vorhanden sind, aber von einer solchen Konzentration, welche keineswegs dem gemessenen Cu/Cu^{++} -Potential entspricht.

Würden wir dagegen allen Metallionen die Fähigkeit, im Adsorptionsvolumen elektronisch zu dissociieren und den Stromtransport zu vermitteln, zuschreiben, so würden wir uns weder die chemische Polarisation der umkehrbaren Elektroden noch das Verhalten von verschiedenen Ionenarten erklären können, im letzteren Falle müßten dann die Potentiale beider Ionenarten gegen das Metall (bei seiner Berührung mit einer beliebigen Lösung der beiden Ionenarten) sich mit einer praktisch unendlichen Geschwindigkeit ausgleichen.

Man berücksichtige nämlich, daß wir den elektronischen Dissoziations-Reaktionen alle Eigenschaften der gewöhnlichen chemischen Reaktionen, mit Ausnahme der chemischen Trägheit, in zweckmäßiger Weise zuschreiben.

Man kann nun zur Betrachtung eines komplizierteren Falles übergehen, z. B. zu dem Fall von Ostwald (l. c., S. 72):

„Es wurden zwei Gläser mit normaler Kupfersulfatlösung durch ein umgekehrtes U-Rohr, das an seiner konvexen Seite mit einem Tubus versehen war, verbunden, nachdem die beiden Schenkel des U-Rohrs durch Pergamentpapier verschlossen waren,

und das U-Rohr alsbald durch den Tubus mit normaler Ferrocyankaliumlösung gefüllt.“ Mittelst zweier Kupferelektroden wurde nun durch dieses System ein schwacher Strom einer fremden Stromquelle längere Zeit geleitet „und als dann das Ganze auseinandergenommen wurde, fand sich auf dem Pergamentpapier, welches in dem mit dem Kohlepol der Elemente verbundenen Glase sich befunden hatte, eine reichliche Ausscheidung von metallischem Kupfer vor.“

Anderseits haben sich aus den Ferrocyan-Ionen Ferricyan-Ionen gebildet.

Auch in diesem Falle läßt sich eine Vorstellung über die Entstehung der Potentialdifferenzen gewinnen, wenn man als Anhaltspunkt die sich bei Stromtransport abspielenden Erscheinungen nimmt: Die Reaktion



muß die Bilanz-Reaktion der stromliefernden Vorgänge darstellen. Entnehmen wir dem System

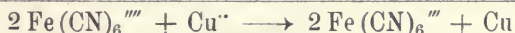
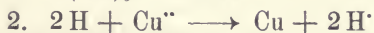
. Ferrocyankalium/Membran/Kupfersulfat

elektrische Energie, so strebt diese Bilanz-Reaktion ihrem Gleichgewichte zu; senden wir dagegen durch dieses System einen Strom einer fremden Stromquelle in umgekehrter Richtung, so entfernt sich dieses System vom Gleichgewichte.

Der Mechanismus der Entstehung der Potentialdifferenz ergibt sich hier folgendermaßen:

Betrachten wir dasjenige Adsorptionsvolumen des Pergamentpapiers, welches mit der Ferrocyankalium-Lösung grenzt.

Nachdem dort von beiden Lösungen die Ionen $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, K' , Cu'' , SO_4'' , OH' und H' adsorbiert werden, was so geschehen mag, daß allein durch die Adsorption keine Potentialdifferenzen entstehen mögen, spielen sich dort folgende Vorgänge ab:



Die in der ersten Reaktion verbrauchten H' -Ionen werden in der zweiten Reaktion regeneriert, und somit sind auch hier, analog

den zuerst betrachteten Fällen, die Systeme H/H' resp. O/OH' in der Bilanz-Reaktion nicht beteiligt.

Die verbrauchten Ferrocyan-Ionen streben, sich aus der flüssigen Phase im Adsorptionsvolumen zu ersetzen, während die gebildeten Ferricyan-Ionen streben, sich zwischen dem Adsorptionsvolumen und der flüssigen Phase zu teilen. Weil aber die letzteren weniger negative Ladungen als die ersteren besitzen, so resultiert die Bilanz dieser beiden Teilungsvorgänge eine elektrostatische Doppelschicht, bei welcher die flüssige Phase eine positive Ladung erhält.

In ganz analoger Weise verschwinden im Adsorptionsvolumen, welches mit der Kupfersulfatlösung grenzt, Cu^{++} -Ionen durch die chemische Reaktion; dieselben müssen aber aus der $CuSO_4$ -Lösung ersetzt werden, was zu einer elektrostatischen Doppelschicht führt, wobei die flüssige $CuSO_4$ -Lösung eine negative Ladung erhält. Man könnte noch weiter gehen, und auch zwischen dem Adsorptionsvolumen des Pergaments und dem Inneren des Pergaments, sowie überhaupt zwischen dem Adsorptionsvolumen eines festen Stoffes und dem Inneren des festen Stoffes einen Sitz einer EMK annehmen. Eine solche Annahme würde aber zu keinem Vorteil führen.

Rein formal kann man das System

Ferrocyankalium/Membran/Kupfersulfat
mit einem System vergleichen, welches aus zwei voneinander unabhängigen Metallelektroden besteht, die aber miteinander metallisch verbunden sind, z. B.

Ferrocyankalium/Pt/Leiter erster Klasse/Pt/
Chromsäure.

Entnimmt man diesem System Strom, indem man es z. B. mit zwei $Zn/ZnSO_4$ -Elektroden elektrolytisch verbindet, und die Zn -Stäbe miteinander kurz schließt, sodaß wir eine folgende Kombination erhalten:

$Zn/ZnSO_4$ /Ferrocyankalium/Pt/Leiter erster Klasse/Pt/Chromsäure/
 $ZnSO_4/Zn$,

so oxydiert sich das Ferrocyankalium, wobei eine Reduktion der Chromsäure stattfindet.

Man sieht somit, daß eine vollständige Beschreibung der Vorgänge am System

Ferrocyankalium/Membran/Kupfersulfat gelingt, ohne daß man mit Ostwald zu einer Hypothese gezwungen ist, daß die Membran die eine Ionenart durchläßt und die andere nicht.

Hier muß nämlich betont werden, daß diese Hypothese von Ostwald in zwei Teile von weit verschiedenem Wert zergliedert werden kann.

Erstens kann man dort den sehr wichtigen Gedanken erkennen, daß die Ionen osmotisch betrachtet eine individuelle Existenz nicht nur innerhalb eines Lösungsmittels führen, sondern daß laut ihnen zukommenden osmotischen Kräften die Ionen in andere Lösungsmittel überzugehen das Bestreben haben, unabhängig davon, wie sich dabei die entgegengesetzte Ionenart verhält.

Dieser Gedanke steht in vollem Einklange mit unserer gesamten Erfahrung über die osmotischen Eigenschaften der Ionen und folgt sogar aus denselben.

Dieser geniale Gedanke stellt eine neu erkannte Eigenschaft der Ionen dar und ist berufen, den Ausgangspunkt bei der Beschreibung aller elektrolytischen Potentialdifferenzen zu bilden.

Die Vorstellung vom Bestreben der Ionen, individuell aus einem Lösungsmittel in das andere überzutreten, trägt nicht einen solchen hypothetischen Charakter wie die Nernst'sche Vorstellung vom elektrolytischen Lösungsdruck. Diese letzte Vorstellung hat weiter bei der Beschreibung der Vorgänge beim Stromtransport von der Elektrode zum Elektrolyten versagt, indem sie in Widerspruch mit der chemischen Polarisation der umkehrbaren Elektroden kam.

Schließlich ließ es sich erkennen, daß der Begriff vom elektrolytischen Lösungsdruck eine sehr kleine Tragweite hat, weil es sich nicht bloß um Metall-Metallionen-Elektroden handelt, sondern allgemein um Potentialdifferenzen zwischen festen, nicht metallischen Stoffen und Elektrolyten, sowie um Potentialdifferenzen zwischen unmischbaren Flüssigkeiten; dazu gehören weiter die kataphoretischen Erscheinungen u. s. w.

Ausgehend dagegen von Ostwald's Prinzip, daß den Ionen das individuelle Vermögen, die Grenze zwischen verschiedenen Lösungsmitteln zu passieren, zukommt, läßt sich einheitlich und hypthesenfrei die Entstehung aller elektrolytischen Potentialdifferenzen beschreiben.

Nun hat aber Ostwald mit diesem wichtigen Prinzip eine Vorstellung vom hypothetischen Charakter verknüpft, nämlich, „daß die halbdurchlässigen Membranen für gewisse Ionen durchlässig sind, für andere nicht“ . . . (l. c., S. 73), d. h. daß die Ionen verschieden große absolute Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln besitzen.

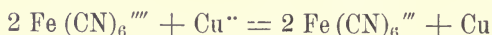
Von der absoluten Löslichkeit eines einzelnen Ions in einem Lösungsmittel — und nur darauf kommt es bei der Verteilung eines Ions zwischen zwei Lösungsmitteln an — wissen wir nichts. Der uns zugängliche Wert des Löslichkeitsproduktes zweier entgegengesetzt geladener Ionen ist zwar *ceteris paribus* in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden groß, hat aber mit der ganzen Angelegenheit nichts zu tun.

Vieles spricht dafür, daß die absolute Löslichkeit eines Ions in einem Lösungsmittel praktisch unbegrenzt hoch ist, und bei diesen Umständen wäre es unvorsichtig, an verschieden große Löslichkeiten zweier Ionen in einem Lösungsmittel zu appellieren.²⁾

Glücklicherweise stellt sich nun heraus, daß eine solche Hypothese vollkommen überflüssig ist.

Weiter lehrt die Betrachtung des zitierten Versuches von Ostwald, daß bei der Entstehung von Potentialdifferenzen beim System

Ferrocyankalium/Membran/Kupfersulfat
der Umstand eine ausschlaggebende Rolle spielt, daß die mitreagierenden Bestandteile der Bilanz-Reaktion



aus verschiedenen, räumlich voneinander getrennten Gegenden kommen.

²⁾ Im Jahre 1892 hat Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie, 9 (1892), ausführlich die Vorstellung vom spezifischen Teilungskoeffizienten eines Ions behandelt. Diese Vorstellung wurde 1908 von Haber (Annalen der Physik, 26, 1908, S. 949) abgewiesen.

Wie wäre es, wenn diese mitreagierenden Bestandteile aus einem Raum in das Adsorptionsvolumen kämen?

Betrachten wir den praktisch nicht realisierbaren Fall, bei welchem Ferrocyankalium und Kupfersulfat, beide zusammen, in einem solchen Lösungsmittel aufgelöst sind, daß sie dort zwar in Ionen dissociieren, aber in keine chemische Reaktion miteinander treten; sollten sich dagegen die verschiedenen chemischen Reaktionen im Adsorptionsvolumen einer festen Wand, welche diese Lösung berührt, abspielen können. Die obige Reaktion spielt sich nun im Adsorptionsvolumen ab; die verbrauchten $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - und Cu^{2+} -Ionen müssen sich im Adsorptionsvolumen aus der flüssigen Phase ersetzen, während die gebildeten $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Ionen zwischen dem Adsorptionsvolumen und der flüssigen Phase sich zu verteilen suchen. Weil anfänglich, solange die flüssige Phase eine sehr niedrige Konzentration an $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Ionen besitzt, so gut wie alle gebildeten $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Ionen in die flüssige Phase übergehen werden — das Adsorptionsvolumen ist ja sehr klein im Vergleich mit dem Volumen der flüssigen Phase —, so liefert das Ganze eine solche Bilanz, bei welcher keine Scheidung der Elektrizitäten stattfindet.

Anders verhält es sich, wenn die flüssige Phase nur $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ionen und keine Cu^{2+} -Ionen enthält: jetzt muß an Stelle eines im Adsorptionsvolumen ersetzten $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -Ions von dort ein $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Ion austreten, wodurch die Scheidung der Elektrizitäten zustande kommt.

Aus dem entwickelten folgt ohne weiteres, daß eine chemische Reaktion vom Typus



niemals zur Entstehung einer Potentialdifferenz Anlaß geben kann.³⁾

Eine Potentialdifferenz kann sich ausbilden, wenn

1. Ionen sich entladen, oder wenn
2. Ionen ihre Ladungen vergrößern resp. verkleinern oder wenn
3. elektrisch neutrale Stoffe Ladungen aufnehmen.

³⁾ Vgl. unten die Arbeiten von R. Beutner, bei welchem solche Reaktionstypen als elektromotorisch wirksam betrachtet werden.

Diese Bedingungen allein für sich genügen aber noch nicht, damit sich bei heterogenen Systemen Potentialdifferenzen ausbilden.

Dazu muß noch z. B., wie man oben gesehen hat, die Anzahl der mit den im Adsorptionsvolumen neu gebildeten Ionen verbundenen Ladungen nicht gleich der Anzahl der Ladungen sein, welche die aus einem bestimmten Raume kommenden Ionen begleiten.

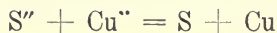
Es ist mit anderen Worten noch eine ganze Menge von Fällen möglich, bei welchen sich der für die Entstehung von Potentialdifferenzen richtige Reaktionstypus abspielt, die aber eine frei verlaufende chemische Reaktion darstellen, ohne daß dabei Potentialdifferenzen entstehen.

Es wird genügen, wenn man hier auf den Versuch von Becquerel vom Jahre 1863 hinweisen würde.⁴⁾

Eine unten verschlossene Glasröhre, deren Wand von Sprüngen durchsetzt ist, wird mit einer konzentrierten Lösung von Kupfernitrat gefüllt und in ein Glas mit konzentrierter Natriumsulfidlösung gesetzt. Gegen Erwarten entsteht dabei nicht Kupfersulfid, sondern metallisches Kupfer, welches die Innenseite der Glassprünge begleitet.

Der Versuch läßt sich ohne weiteres verstehen.

Nachdem in den Glassprüngen sich beide Lösungen zum Teil vermischt haben und vom Glase die Na⁺- und S²⁻-Ionen, sowie die Cu²⁺- und NO₃⁻-Ionen so adsorbiert werden, daß durch die bloße Adsorption keine Potentialdifferenzen entstehen mögen, spielt sich im Adsorptionsvolumen eine folgende Reaktion ab:



Es erfolgt glatt die gegenseitige Entladung der Ionen, es verschwinden dabei gleiche Mengen positiver und negativer Ladungen und der Übertritt des gebildeten Schwefels in die Na₂S-Lösung, weil derselbe keine elektrischen Ladungen trägt, erfolgt glatt, ohne daß dabei Potentialdifferenzen entstehen. Weil weiter die verschwundenen Ionen aus einem Raume ersetzt werden, so führt auch dieser Vorgang zu keiner Potentialdifferenz.

⁴⁾ Zitiert nach Ostwald, l. c.

Zusammenfassend kann man allgemein sagen, daß allen elektrolytischen Potentialdifferenzen Spezialfälle von chemischen Reaktionen zugrunde liegen, bei welchen sich chemische Energie in elektrische umsetzt; der Umstand, daß dabei die Energie speziell in elektrischer Form erscheint, rührt daher, daß die bei der chemischen Reaktion entstandenen und (resp. oder) verschwundenen Ionen sich osmotisch individuell verhalten.

Zu der gleichen Klasse von Erscheinungen gehören weiter die Potentialdifferenzen, welche sich zwischen Glas (resp. Quarz) und wässrigen Lösungen von Elektrolyten ausbilden. Es lassen sich Beweise bringen, daß auch hier den Potentialdifferenzen chemische Reaktionen vom oben beschriebenen Reaktionstypus zugrunde liegen.

So konnten H. Freundlich und G. v. Elissafoff⁵⁾ dabei folgendes feststellen (l. c., S. 419):

„In Übereinstimmung mit früheren Versuchen wurde reines Wasser in Glas und Quarz zum negativen Pol übergeführt, die Kapillarenwand verhielt sich wie negativ geladen.

Alle Elektrolyte, mit Ausnahme der Alkalien, verkleinern die elektrodensmotisch übergeführte Flüssigkeitsmenge, verringern also die negative Ladung. . . .

Die Kationen überwiegen an Einfluß deutlich die Anionen; bei den Kationen der Leichtmetalle wächst die Erniedrigung sehr stark mit der Wertigkeit, viel stärker als es ihrer Wertigkeit entspricht, erniedrigen H⁺-Ionen,⁶⁾ die Kationen der Schwermetalle und der organischen Basen, vor allem z. B. basische Farbstoffe; Salze mit organischem Anion und Leichtmetallkation sind auch viel wirksamer, als es bei Gegenwart eines anorganischen Anions der Fall ist.“

⁵⁾ G. v. Elissafoff: Über die Beeinflussung der Elektrodensmose durch Elektrolyte, Zeitschr. f. phys. Chemie, **79** (1912), S. 385; theoretischer Teil (S. 407) von H. Freundlich und G. v. Elissafoff.

⁶⁾ Vgl. mit dem Resultat der wichtigen Untersuchung von Haber und Klemensiewicz: Über elektrische Phasengrenzkräfte, Zeitschr. f. phys. Chemie, **67** (385).

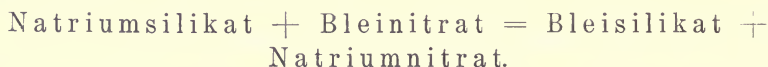
Man erkennt hier, daß z. B. die höherwertigen Kationen der Leichtmetalle und die Kationen der Schwermetalle eine qualitativ gleiche Wirkung hervorrufen, d. h. sie ändern die Potentialdifferenz in gleicher Richtung. Diese beiden Gruppen von Ionen haben aber etwas gemeinsames, indem sie sich leichter reduzieren lassen als andere Kationen.

Diese Ionenarten treten also hier als Oxydationsmittel auf und man erkennt hier den gleichen Reaktionstypus wie der oben beschriebene.

Geht man zu einem noch stärkeren Oxydationsmittel über (z. B. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$), so ist die erniedrigende Wirkung auf die negative Ladung des Glases noch stärker, indem die Glaswand umgeladen wird (l. c., S. 420).

A priori läßt sich natürlich der elektromotorisch wirksame Vorgang nicht angeben. Um festzustellen, welcher Vorgang für die Ausbildung der Potentialdifferenz verantwortlich ist, müßte man längere Zeit durch das System: Glas/Elektrolyt einen elektrischen Strom von einer fremden Stromquelle durchschicken, und dadurch die im Glase stattgefundene Änderung der chemischen Analyse zugänglich machen: wie oben bereits erwähnt wurde, ist der durch eine fremde Stromquelle bewirkte Vorgang gleichzeitig derjenige, der für die Entstehung einer Potentialdifferenz maßgebend ist.

Wahrscheinlich handelt es sich im vorliegenden Falle darum, daß primär im Glase sich die elektromotorisch wirksamen Stoffe ausbilden, bei welchen sich dann leicht die elektromotorisch wirksame Reaktion abspielt; z. B.:



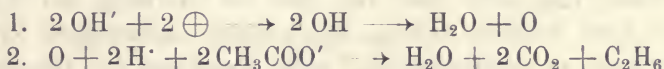
Das sich gebildete Bleiglas ist den chemischen Agentien leichter zugänglich als das Natriumglas. Durch Elektrolyse sollte es möglich sein, Bleiausscheidung zu erzielen. Daß die Vorstellung, daß sich hier primär Stoffe ausbilden, welche der Elektrolyse leichter zugänglich sind, den Tatsachen entspricht, dafür bürgen die allgemein bekannten Fälle der Elektrostenolyse, bei welchen die Ausscheidung von Schwermetallen am Glase stattfindet. Man be-

achte ferner, daß der oben besprochene Vorgang von Becquerel nichts anderes als eine frei verlaufende Elektrostenolyse darstellt, d. h. eine solche Elektrostenolyse, deren elektrische Bilanz = Null ist, wodurch sie sich von selbst abspielen kann, insofern, als die elektromotorisch wirksame Reaktion ihrem Gleichgewichte zustrebt.

Die Vorstellung von den primär sich ausbildenden, der Elektrolyse leicht zugänglichen Stoffen wird plausibel, wenn man Fälle elektrobiologischer Natur betrachtet.

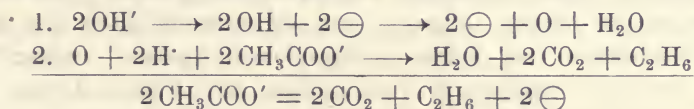
Es sollen zuerst einige Fälle systematisch behandelt werden:

Die anodische Polarisation der Essigsäure an einer unangreifbaren Metallelektrode, z. B. an einer Platinelektrode, liefert bekanntlich Aethan, was folgendermaßen formuliert werden kann:



Dementsprechend muß man sich folgendermaßen die Ausbildung einer Potentialdifferenz beim Eintauchen einer Platinelektrode in Essigsäure vorstellen:

Im Adsorptionsvolumen werden zuerst die H' -, OH' - und $\text{CH}_3\text{COO}'$ -Ionen adsorbiert; die ersten zwei Ionenarten dissociieren dort elektronisch und es folgt:



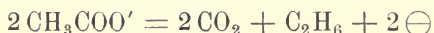
In der Bilanz-Reaktion sind die Systeme H/H' und O/OH' nicht beteiligt, weil die reagierenden Bestandteile dieser Systeme sich gegenseitig aufheben.

Die durch diese Bilanz-Reaktion verschwundenen negativen $\text{CH}_3\text{COO}'$ -Ionen müssen sich aus der flüssigen Phase ersetzen, was zur Scheidung der Elektrizitäten im Sinne von Ostwald führt u. s. w.

Es ist zu betonen, daß vom prinzipiellen Standpunkt es vollkommen belanglos ist, ob im vorliegenden Falle eine definierbare EMK sich ausbildet oder nicht, was ceteris paribus von der Geschwindigkeit der Reaktion 2 abhängt; für die Ausbildung

der Potentialdifferenz ist weiter vollständig gleich, ob wir es mit der Platinelektrode oder mit einem nichtmetallischen festen, aber indifferenten Stoff zu tun haben.

Schließlich ist zu erwähnen, daß es für die Ausbildung der Potentialdifferenz prinzipiell gleich ist, auf welchem Wege sich die Bilanz-Reaktion

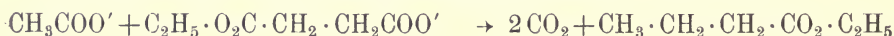


abspielt: das kann, wie durch die Systeme $\text{O/OH}'$ und $\text{H/H}'$, so auch durch die entsprechenden Systeme eines anderen Lösungsmittels geschehen; im speziellen Falle könnte sogar diese Reaktion auf direktem Wege gehen.

Stellt man sich aber vor, daß die Wirkung der $\text{CH}_3\text{COO}'$ -Ionen darin besteht, daß sie den primär entstandenen Sauerstoff reduzieren, so erscheinen uns diese Ionen als ein Depolarisator.

Wichtig ist weiter die Tatsache, daß das organische Säureradikal nur dann bei der Elektrolyse als ein Depolarisator auftreten kann, wenn es in Form eines Salzes und nicht etwa in Form eines Esters vorliegt.

Elektrolysiert man nämlich an der Anode ein Estersalz, oder ein Gemisch eines Estersalzes und eines Salzes einer einbasischen Fettsäure, so werden dabei so gut wie ausschließlich die durch die Dissoziation des Salzes entstandenen Anionen angegriffen, z. B. bei der anodischen Polarisierung von Kalium-Acetat und Kalium-Äthylsuccinat entsteht Äthylbutyrat:



Die organischen Anionen spielen hier gewissermaßen die Rolle eines Reduktionsmittels, indem sie den primär anodisch entstehenden Sauerstoff reduzieren.

Der Umstand, daß die organischen Anionen und Kationen die Rolle von starken Reduktionsmitteln resp. Oxydationsmitteln übernehmen können, ist von fundamentaler Bedeutung bei allen elektrobiologischen Erscheinungen.

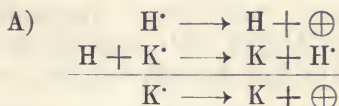
Speziell bei den elektrolytischen Erscheinungen zwischen Glas und Elektrolyt konnten, wie man oben sah, Freundlich und

Elissafoff feststellen, daß die Kationen der Schwermetalle und der organischen Basen qualitativ dieselbe Wirkung ausüben.

Wenn manche organische Kationen neben Kationen der edleren Metalle einzureihen sind, so lehren verschiedenartige Versuche über die anodische Behandlung mancher organischer Anionen, daß dieselben in ihrer reduzierenden Wirkung an die Anionen der edleren Metalloide, z. B. die zweiwertigen Selen- und Tellurionen erinnern.

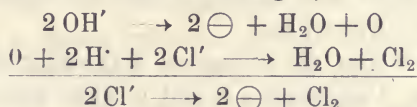
Daraus läßt sich folgendes für die Entstehung von Potentialdifferenzen bei nichtmetallischen Systemen entnehmen.

Betrachten wir zuerst das Verhalten einer wässrigen KCl-Lösung an einer indifferenten festen Wand. Es können sich dabei im Adsorptionsvolumen des festen Stoffes folgende Vorgänge abspielen:



Diese Bilanz-Reaktion führt zur Bildung von metallischem Kalium; die verbrauchten K'-Ionen müssen im Adsorptionsvolumen aus der flüssigen Phase ersetzt werden, was zur Scheidung der Elektrizitäten im Sinne Ostwald's führt, u. s. w.

B. Auch die negativen Cl'-Ionen können sich elektromotorisch wirksam im Adsorptionsvolumen betätigen, z. B. nach dem Schema:



Die verbrauchten Cl'-Ionen müssen im Adsorptionsvolumen aus der flüssigen Phase ersetzt werden, was zur Entstehung einer elektrostatischen Doppelschicht führt u. s. w.

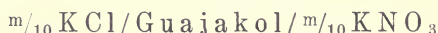
Es läßt sich nun experimentell nachweisen, daß solche Systeme, bei welchen eine indifferente, nichtmetallische, feste, oder allgemein mit Wasser unmischbare Phase elektromotorische Wirksamkeit sowohl in Bezug auf das Kation, wie auch auf das Anion aufweist, auch wirklich existieren. So stellte R. Beutner⁷⁾ fest, daß den Ketten

⁷⁾ R. Beutner, Zeitschr. f. phys. Chemie, 87 (1914), 392.

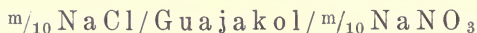
$\frac{1}{10}$ KCl/o-Kresol/ $\frac{1}{10}$ Dimethylanilin HCl
und

$\frac{1}{10}$ KCl/Salicylaldehyd/ $\frac{1}{10}$ Dimethylanilin HCl
gleiche EMKK, nämlich 0,08 Volt, zukommen. Kresol und Salicylaldehyd spielen hier die Rolle der indifferenten Stoffe; sie sind in den elektromotorischen Bilanz-Vorgängen nicht beteiligt, woraus thermodynamisch notwendig den beiden Ketten gleiche EMKK zukommen müssen.

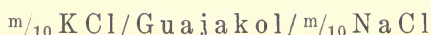
Weiter hat sich ergeben, daß die Kette



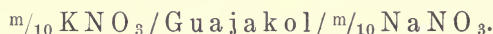
die gleiche EMK von 0,025 Volt, wie die Kette



besitzt, während die Kette



die gleiche EMK von 0,011 Volt besitzt, wie die Kette



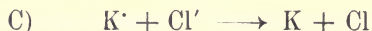
Daraus folgt, daß die EMK

Guajakol/Salzlösung

sich additiv aus den elektromotorischen Kräften, welche einerseits dem Anion und andererseits dem Kation zukommen, zusammensetzt.

Beutner bezeichnet seinen Befund als Regel von der Unabhängigkeit der Ionenwirkung.

Wichtig ist weiter die Tatsache, daß außer den elektromotorisch wirksamen Vorgängen A und B sich noch ein folgender Vorgang C abspielen kann:



Das Anion und Kation können sich gegenseitig entladen. In speziellen Fällen, z. B. beim Vorgange von Becquerel (siehe oben), findet die gegenseitige Entladung der Anionen und Kationen auf eine solche Art, daß dabei keine elektrostatische Doppelschicht entsteht, statt. Weiter lehrt dieser frei verlaufende Vorgang von Becquerel, daß die gegenseitige Entladung der Ionen $\text{Cu}^{++} + \text{SO}_4^{--}$ dauernd nicht stattfindet, dagegen entladen sich dauernd die Ionen $\text{S}^{--} + \text{Cu}^{++}$. Das läßt sich dahin verstehen,

daß die S'' -Ionen ein viel stärkeres Reduktionsmittel, als die SO_4'' -Ionen darstellen. Allgemein kann man sagen, daß die Geschwindigkeit der gegenseitigen Entladung der entgegengesetzt geladenen Ionen, wie die Geschwindigkeit jedes chemischen Vorganges *ceteris paribus* von der Entfernung vom Gleichgewichte der entsprechenden Reaktion abhängt.

Man denke sich jetzt an Stelle der indifferenten, mit Wasser unmischbaren Phase einen organischen Ester, welcher wiederum in Wasser unlöslich ist.

Nachdem in seinem Adsorptionsvolumen die Bestandteile der wässrigen Phase adsorbiert werden, spielen sich dort folgende Vorgänge ab:

Zuerst wird der Ester zum Teil mit Wasser verseift, unter Bildung einer organischen Säure und eines Alkohols.

Die entstandenen organischen Anionen, als ein anodischer Depolarisator (siehe oben) und analog den S'' -Ionen im Vorgange von Becquerel entladen sich mit den K' -Ionen gegenseitig. Spielt sich dieser Vorgang so ab, daß die verschwundenen K' -Ionen sich im Adsorptionsvolumen aus der flüssigen Phase zu ersetzen suchen, ohne daß z. B. gleichzeitig andere positive Ionen in entgegengesetzter Richtung diffundieren, so führt das Ganze zur Entstehung einer elektrostatischen Doppelschicht, bei welcher die wässrige Phase negativ gegenüber den Adsorptionsvolumen des Esters geladen ist. Die Reversibilität der pflanzlichen und tierischen Gewebe in bezug auf verschiedene Kationen der wässrigen Phase läßt sich somit ohne weiteres verstehen.

Wir verdanken einen großen Fortschritt auf diesem Gebiete den in letzten Jahren ausgeführten Versuchen von J. Loeb und R. Beutner. Der erstere vertauschte bei den diesbezüglichen Versuchen die animalischen Gewebe mit pflanzlichen Geweben; als das beste Versuchsobjekt hat sich die äußere Haut unverletzter Pflanzenteile (Blätter, Früchte u. s. w.) erwiesen, und nun hat sich herausgestellt, daß die EMK an der Grenze:

Unverletzter Pflanzenteil/wässrige Lösung eines beliebigen Salzes

sich mit der Konzentration des Salzes derart ändert, daß das Verdünnen der Lösung dieselbe positiver macht; und zwar herrscht

hier eine Reversibilität für verschiedene Kationen, im Gegensatz zu den bekannten Metallelektroden, welche nur auf die entsprechende eine Ionenart reversibel sind.

R. Beutner hat weiter festgestellt, daß eine Lösung von Toluidinsalicylat in o-Kresol von konstanter Konzentration neben wechselnden Konzentrationen von einer wässrigen Anilinchloridlösung, oder Toluidinchloridlösung, oder Methylanilinchloridlösung reversibel auf die entsprechenden Kationen ist, während Toluidinsalicylat in o-Kresol neben einer wässrigen Lösung von Na-Salicylat, oder Na-Benzolat, oder Na-Acetat reversibel in Bezug auf die Anionen ist. Wenn wässrige Lösungen von KCl, NH_4Cl , oder Anilinacetat verwendet wurden, ließ sich keine Abhängigkeit der EMK von der Konzentration der wässrigen Lösung beobachten.

Diese letzten Fälle, scheinbar negativer Art, verdienen, glaube ich, das meiste Interesse.

Das ganze Versuchsmaterial berechtigt nämlich zu dem Schlusse, daß eine Elektrode von z. B. folgender Art:

Toluidinsalicylat in o-Kresol/Anilinacetat
in Wasser

auf die Anionen, sowie auf die Kationen reversibel ist. Verdünnt man nun die wässrige Lösung, so heben sich die entgegengesetzten Effekte des Anions und Kations auf, und die Elektrode trägt ein solches Gepräge, als ob sie überhaupt keine Konzentrationsabhängigkeit aufwiese. Dem elektrobiologischen Phänomen liegt somit ein solcher Elektrodentypus zu Grunde, welcher im Gegensatz zu den Metallelektroden nicht bloß in Bezug auf verschiedene Kationen reversibel ist, sondern auch in Bezug auf verschiedene Anionen.

Wenn Fälle letzter Art auch selten auftreten, so birgt in sich allein die Möglichkeit solcher Fälle alle Geheimnisse aller elektrobiologischer Erscheinungen. Daß Fälle solcher Art möglich sind, dafür spricht außer den oben erwähnten Beispielen der Befund von Beutner, daß, wenn man in Kresol, welches für sich keine Konzentrationsabhängigkeit in Bezug auf die in wässriger Phase aufgelösten Salze aufweist, einmal eine organische Säure und ein anderes Mal eine organische Base auflöst,

so ändern sich die EMKK beim Verdünnen der wässrigen Salzlösung in umgekehrte Richtungen.

Wie ist nun eine Reversibilität nur auf eine Ionenart bei einer Elektrode von z. B. folgender Art:

Toluidinsalicylat in o-Kresol/Anilinchlorid
in Wasser

möglich?

Die chemische Kinetik gibt darauf Antwort. Oben wurde gezeigt, daß, falls eine Metallelektrode sich in Berührung mit einer solchen wässrigen Lösung von zwei Ionenarten desselben Metalls, aber verschiedener Wertigkeit befindet, in welcher die

Metall/die eine Ionenart und
Metall/die andere Ionenart

nicht gleich sind, dann immerhin noch eine thermodynamisch richtige Reversibilität auf eine Ionenart möglich ist; dazu genügt es, wenn die betreffende Ionenart sich schnell mit denjenigen Stoffen ins chemische Gleichgewicht setzt, welche in erster Linie für die Ausbildung der EMK verantwortlich sind, während die andere (= „träge“) Ionenart nur langsam mit dem elektromotorisch wirksamen System reagiert.

Handelt es sich weiter um die gegenseitige Entladung zweier entgegengesetzt geladener Ionen, von welchen das eine Ion ins Adsorptionsvolumen aus der wässrigen und das andere aus der Öl-Phase kommt (vgl. oben, Vorgang C), so wird im vorliegenden Falle die ausschließliche Reversibilität des Systems auf die Anilin-Kationen besagen, daß nur die Entladung der Salicylanionen mit den Anilin-Kationen merklich schnell verläuft.

Die dargelegte Theorie der elektrolytischen EMK hat nun eine große Tragweite. Sie erlaubt, von einem einzigen Standpunkt alle elektrolytischen EMK zu beschreiben: die Metall-Metallionen-Systeme, sowie die Oxydations-Reduktionsketten, weiter die Potentiale zwischen Suspensionen und entsprechenden flüssigen Phasen, alle kataphoretischen Erscheinungen, sowie die elektrobiologischen Potentialdifferenzen.

Eine richtige Beschreibung des Zustandekommens der elektrolytischen Potentialdifferenzen von einem einzigen Gesichtspunkt

wird mehr und mehr erforderlich, weil immer neue, scheinbar fernliegende Erscheinungen in Zusammenhang mit diesen Potentialdifferenzen gebracht werden.

Man bedenke bloß, daß jeder arbeitende Muskel gegenüber dem ruhenden negativ geladen ist, daß das psycho-galvanische Phänomen nicht als eine bloße Widerstands-Änderung, sondern als eine Polarisations-Erscheinung aufgefaßt wird, etc.

Ich bin weiter der Meinung, daß die von Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt⁸⁾ entdeckte Doppelbrechung des Vanadinpentoxydsols unter Einfluß von mechanischen, oder elektrischen oder magnetischen Kräften sich ebenfalls auf die Potentialdifferenz zwischen den Kolloidteilchen und dem Wasser zurückführen lassen wird.

Man denke sich eine vollständig isotrope, elastische Kugel von allen Seiten in Berührung mit Wasser, dem gegenüber die Kugel eine Potentialdifferenz besitzt.

Soll nun aus irgend welchem Grunde an einer Stelle der Kugeloberfläche die EMK eine Änderung erhalten, weil die Oberflächenspannung nach Lippman eine Funktion der EMK ist, so wird dadurch die Kugel eine Deformation erhalten: sie ist jetzt anisotrop geworden.

Es ist ohne weiteres klar, daß Gleichstrom, welcher die Kolloidteilchen bewegt, zum Auftreten der EMK-Unsymmetrie an den verschiedenen Oberflächenstellen des Kolloidteilchens, und somit zu einer Anisotropie Anlaß geben kann. Dem analog muß die EMK-Unsymmetrie an der Oberfläche sich beim Durchfließen des Sols durch eine enge Glaskapillare ausbilden: die letztere ist ja negativ dem Wasser gegenüber geladen.

Der Zukunft bleibt es, zu entscheiden, ob allein durch Brown'sche Bewegung der Kolloidteilchen in einem engen Glasgefäß die EMK-Unsymmetrie an der Oberfläche entstehen kann. Die gleiche Betrachtungsweise wird sich wahrscheinlich auch auf die flüssigen Kristalle ausdehnen lassen.

⁸⁾ Elster-Geitel-Festschrift (1915), sowie Freundlich, Zeitschr. für Elektrochem., 22 (1916), 27.

Zu derselben Klasse von Erscheinungen gehört weiter das große Gebiet der Ausflockungserscheinungen der kolloidalen Lösungen durch Elektrolytzusatz, sowie die eigenartige Erniedrigung der inneren Reibung von Eiweiß durch neutrale Elektrolyte.⁹⁾

Eine durch Dialyse gereinigte wässrige Eiweißlösung nimmt an der Leitung des elektrischen Stromes keinen Anteil und besitzt eine hohe innere Reibung. Diese beiden Eigenschaften der Eiweißlösung erfahren durch einen geringen Zusatz eines neutralen Elektrolyten eine starke Änderung, während der Zusatz von Nichtelektrolyten ohne Wirkung ist.¹⁰⁾

Eine einheitliche Darstellung des Mechanismus der Metall-Metallionen-Systeme einerseits, und der elektrobiologischen Potentialdifferenzen anderseits ist bis jetzt nicht versucht worden.

Um zu den bisherigen Auffassungen über die zuletzt genannte Gruppe von Erscheinungen Stellung zu nehmen, muß zuerst erwähnt werden, daß aus der Ostwald'schen Hypothese von der Existenz einer „selektiven Ionenpermeabilität“ in letzter Zeit zwei miteinander kämpfende Auffassungen entstanden sind: die Ionen-Adsorptionstheorie und die Verteilungstheorie, welche in letzter Zeit hauptsächlich von R. Beutner verfochten wird.

Es soll nun die Arbeit von R. Beutner¹¹⁾ näher besprochen werden. Der Verfasser kritisiert die Auffassung, welche die Vertreter der Ionen-Adsorptionstheorie von der Ladung eines Öltröpfchens in Wasser entwickelt haben (l. c., S. 177):

⁹⁾ Siehe W. Pauli, Kolloidchemische Studien am Eiweiß. Dresden 1908, Verlag von Theodor Steinkopff.

¹⁰⁾ In der letzten Zeit wird viel von der Existenz von Salzionen-Eiweißverbindungen gesprochen. Diese Annahme verfechten hauptsächlich J. Loeb und seine Schüler, Wolfgang Ostwald und T. B. Robertson, während dieselbe von Bugarsky und Liebermann, sowie von Höber abgelehnt wird. Ich halte mich nicht berufen, diese Frage zu beantworten, ich will aber bemerken, daß diejenige chemische Reaktion, welche zur Entstehung der elektrostatischen Doppelschicht zwischen Eiweißteilchen und Wasser führt, in oben entwickeltem Sinne durch die letztere gehemmt werden muß.

¹¹⁾ R. Beutner: Die wahre Natur der vermeintlichen Adsorptionspotentiale, Elektrochem. Zeitschr., 22 (1915), 177.

„Die Öltröpfchen sind infolge von Oberflächenkräften von einer Hülle geladener Teilchen umgeben. Wenn man aber diese Ionen weiter verfolgt, so kommt man zu Widersprüchen mit bekannten Tatsachen. Eine elektrische Ladung zeigt nicht nur das mikroskopische Öltröpfchen, sondern auch eine größere kompakte Ölmasse.“

Die von mir oben entwickelte Theorie versöhnt diese beiden Auffassungen miteinander, indem sie das Adsorptionsvolumen als ein Lösungsmittel auffaßt, wonach ein kleines Öltröpfchen und eine große Ölmasse qualitativ gleiches Verhalten aufweisen müssen. Man kann nämlich die Vorstellung vom Adsorptionsvolumen auch auf das in Wasser unlösliche Öl ausdehnen: zwischen dem Inneren der Ölmasse und dem Wasser befindet sich danach auf der Öl-Oberfläche ein Volumen, welches, in qualitativer Hinsicht einem Lösungsmittel ähnlich, die Bestandteile der wässrigen und der Öl-Phase aufzunehmen sucht.

An einer anderen Stelle derselben Arbeit sagt Beutner folgendes (l. c., S. 178):

„Das Widerspruchsvolle der Ionen-Adsorptionstheorie besteht darin, daß sie einen Gegensatz zwischen Elektroden-Potential-Differenzen und Öl-Potential-Differenzen konstruiert, der tatsächlich durchaus nicht besteht. Die Elektroden-Potential-Differenzen haben bekanntlich mit Ionen-Adsorption nichts zu tun; eine solche Auffassung ist auch nie versucht worden, denn die bekannte Nernst'sche Theorie gibt auf Grund der osmotischen Theorie der Lösungen eine völlig befriedigende und erschöpfende Erklärung.“

Das ist ein Irrtum. Die Nernst'sche Theorie der Konzentrationsketten gibt Antwort nur auf einen Teil der Fragen, welche bei uns durch die Erscheinungen der elektrolytischen EMKK geweckt werden, und zwar auf Fragen der energetischen Bilanz der Elektroden, wenn man sich so ausdrücken darf.

Was aber den Mechanismus, welcher die elektrolytische EMK zustande bringt, betrifft, so behandelt ihn die Nernst'sche Theorie gar nicht, wenn man von der Vorstellung der elektrolytischen Lösungstension absieht. Aber auch diese letzte Vorstellung kann nur als eine Rechnungsvorstellung gebraucht werden. Ihr reeller Inhalt ist schon durch die letzten Eroberungen auf dem Gebiete

der galvanischen Polarisation in Mißkredit geraten, geschweige, daß uns mehr und mehr zum Bewußtsein kommt, daß die Metall-Metallionen-Elektroden den kleinsten Teil der elektrochemischen stromliefernden Systeme darstellen.

Beutner, der sich die Frage stellt, „welches ist die Natur der Einzel-Potential-Differenzen, aus denen sich die EMK des Gewebes zusammensetzt?“¹²⁾ hat Recht, wenn er annimmt, daß die Untersuchung der Abhängigkeit der fraglichen EMK von der Konzentration dazu verhelfen kann.

Aber im Kampfe mit der Ionen-Adsorptionstheorie übersieht Beutner einerseits die schwache Seite derselben, und ist anderseits nicht imstande, Auskunft über das Zustandekommen der fraglichen EMKK zu geben.

Die schwache Seite der Ionen-Adsorptionstheorie, sowie der theoretischen Auseinandersetzungen von Beutner, besteht darin, daß diese Anschauungen der Tatsache, daß bei allen fraglichen EMKK die elektrische Energie aus der chemischen Energie eines chemischen Umsatzes zustande kommt, keineswegs Rechnung tragen.

Beutner scheint zwar an einigen Stellen chemische Umsätze für das Zustandekommen der elektrischen Energie verantwortlich zu machen, aber an anderen Stellen verläßt er vollständig diesen Standpunkt. So schreibt er (Elektr. Zeitschr. l. c., 181): „Baur findet, daß Hydrochloride und Sulfate organischer Basen ein besonders stark negatives Potential geben, Alkalisalze organischer Säuren ein besonders stark positives Potential. Dies rührt nicht etwa daher, daß die Salze organischer Säuren Anion-adsorptive sind, wie Baur meint, und die Salze organischer Basen Kationadsorptive, sondern daher, daß in beiden Fällen der Verteilungskoeffizient, Öl-Wasser, erheblich größer als derjenige eines anorganischen Salzes wie NaCl (oder Na₂SO₄) ist.“

Hier merkt Beutner nicht, daß er dem Standpunkte der Ionen-Adsorptionstheorie sehr nahe kommt.

¹²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie, 19 (1913), 320.

Beide Anschauungen können keine Antwort auf eine folgende Frage geben: Was geschieht, wenn man einem stromliefernden System elektrische Energie entnimmt?

Dazu muß noch bemerkt werden, daß durch verschiedene Löslichkeit des nichtdissociierten Teiles eines Salzes in zwei Lösungsmitteln, wie es Beutner im Gegensatz zu der Ionen-Adsorptionstheorie annimmt, keineswegs das Zustandekommen einer Potentialdifferenz an der Grenze dieser Lösungsmittel erklärt werden kann.

Allein diese Annahme von Beutner — sie liegt allen seinen Arbeiten zu Grunde — genügt, um seine Anschauungen abzuweisen. Dessen ungeachtet wollen wir zwei Ketten diskutieren, welche Beutner als Konzentrationsketten bezeichnet.

Beutner glaubt (Elektrochem. Zeitschr. l. c., S. 181), daß die Kette:

Na Oleat wässr. Lsg./Öl/NaCl wässr. Lsg.
eine Konzentrationskette in Bezug auf Na-Ionen ist, während die Kette

Anilinchlorhydrat wässr. Lsg./Öl/NaCl wässr. Lsg.
eine Cl'-Konzentrationskette ist.

Nach Beutner ist also die Elektrode

Öl/NaCl wässr. Lsg.

im ersten Falle nur auf Na'-Ionen reversibel, und im zweiten Falle nur auf Cl'-Ionen reversibel. Diese Behauptung befindet sich im Widerspruch wie mit der Logik, so auch mit der von Beutner entdeckten, aber von ihm nicht verstandenen Regel von der Unabhängigkeit der Ionenwirkung, nach welcher die Elektrode

Öl/NaCl wässr. Lsg.

gleichzeitig auf die Na'- und Cl'-Ionen reversibel ist. Hier liegt nämlich das viel kompliziertere Wesen mehrerer nichtmetallischer Elektroden, die (im Unterschied zu den meisten Metall-Elektroden) gleichzeitig auf die Anionen und Kationen reversibel sind.

Aber selbst, wenn die Kette

Na Oleat wässr. Lsg./Öl/NaCl wässr. Lsg.
nur in Bezug auf die Na'-Ionen reversibel wäre, würde sie noch

keine Konzentrationskette in Bezug auf die Na'-Ionen im Sinne von Nernst darstellen:

Senden wir nämlich durch diese Kette einen elektrischen Strom einer fremden Stromquelle in der Richtung von rechts nach links, so muß an der Grenze

Öl/NaCl wässr. Lsg.

Cl₂-Entwicklung stattfinden, während aus der wässrigen Lösung von Na-Oleat Ausscheidung von metallischem Natrium stattfinden wird.

Schließlich müssen noch einige Worte den Anschauungen von Haber über die EMK

Muskelfibrille/Sarkoplasma
gewidmet werden.

Aus seinen sehr wichtigen thermodynamischen Untersuchungen über Phasengrenzkräfte¹³⁾ zog Haber nämlich den Schluß, daß die Phasengrenzkraft Glas/Wasser sich, wie die Kraft an einer umkehrbaren Wasserstoff- oder Sauerstoffelektrode, diesseits und jenseits des neutralen Punktes mit dem Logarithmus der Acidität bzw. Alkalität verändert.

Analog diesem Resultat, welches eine sehr gute experimentelle Bestätigung fand, hat Haber geschlossen, daß allein die Acidität resp. Alkalität für die EMK an der Grenze

Muskelfibrille/Sarkoplasma
verantwortlich sind.

Ich will an dieser Stelle nur kurz bemerken, daß alle derartigen Potential-Differenzen keineswegs in erschöpfender Weise durch die Acidität resp. Alkalität beschrieben werden können. Um das zu beweisen, sind nicht einmal die komplizierten Versuche von J. Loeb¹⁴⁾ notwendig, welche lehren, daß die Muskelfibrille die Bedingung, undurchlässig für Säure und Alkali zu sein, nicht erfüllt, wie es beim Glase der Fall ist.

¹³⁾ F. Haber, Annalen der Physik (4), 26, 1908, 927, Zeitschr. f. phys. Chem., 67 (1909), 385.

¹⁴⁾ Siehe Beutner, Zeitschr. f. Elektrochemie, 1. c.

Es wird hier der Hinweis auf die oben zitierte Untersuchung von Freundlich und Elissafoff genügen, die fanden, daß außer der H^+ - und OH^- -Ionen eine ganze Menge verschiedener Ionen die EMK an der Grenze

Glas/wässrige Lösung

beeinflussen und sogar ihre Richtung ändern.

An der Grenze zwischen Wasser und einem anderen Lösungsmittel sind also keineswegs die H^+ - und OH^- -Ionen allein, ebenso wenig wie das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten (= Coehnsche Regel) für die EMK verantwortlich.

Beiläufig soll noch bemerkt werden, daß Haber bereits das Gefühl hatte, daß seine Anschauungen die Angelegenheit nicht erschöpfen. So schreibt er z. B. (Z. f. phys. Ch., l. c., S. 392): „Dagegen würde, wie es scheint, ein größeres Gebiet sich in einfacher Weise mit Hilfe der Phasengrenzkkräfte und ihrer Änderungen verstehen lassen, wenn sich zeigen ließe, daß Oxydations- und Reduktionsmittel die Wirkungen der Säure und Alkali an Phasengrenzen zu vertreten vermögen.“



THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN
THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY
WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH
DAY AND TO \$1.00 ON THE SEVENTH DAY
OVERDUE.

DEC 4 1934

DEC 1 1940
OCT 12 1942

SENT ON ILL

NOV 16 1994

U. C. BERKELEY

SENT ON ILL

FEB 09 1996

U. C. BERKELEY

YC 21486

BOSTON UNIVERSITY

960220-30478871

Patron: **BOLENBAUGH, JULIE G**
il: **4255941 CUY**

DUE DATE: **MAR 12 1996**

Author: Reichinstein, David.

Title: Die eigenschaften des
adsorptionsvolumens,

NO RENEWALS

(MUST BE RETURNED TO THE INTERLIBRARY
LOAN OFFICE DURING BUSINESS HOURS; OR TO
THE REFERENCE DESK DURING EVENING OR
WEEKEND HOURS)

Author _____

Title _____

- ☐ For use in library only
☐ Do not return this material
☐ Charges \$ _____

PLEASE DO NOT REMOVE THIS SLIP

Interlibrary loan supplements resources in
the Boston University Libraries by making
available material from other institutions.
Service is governed by codes for cooper-
ation, and is dependent on the good will of
the cooperating libraries and of their users.
You can help protect the privileges of all
users of interlibrary loan at Boston University
by returning borrowed items promptly.

Renewals are discouraged by the interlib-
rary loan code, and may be requested only in
unusual circumstances. Any such requests
should be made several days before the item
is due.

518775

QD571
R4

F CALIFORNIA LIBRARY

